ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

3. BAND, HEFT 4/5

MIT 23 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1929

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Kornfeld und *C. Klingler*, Die Kinetik der Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 5. 29.)

B. Bružs, Zerfallsgeschwindigkeit fester Stoffe. V. Zerfallsgeschwindigkeiten von Hg_2CO_3 und einigen Metallsalzhydraten. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 5. 29.)

Ivar Oftedal, Bemerkungen über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe Fe_xSb_y. (Eingegangen am 13. 5. 29.)

Werner Kuhn, Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 11. 5. 29.)

L. Thomassen, Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle. II. (Eingegangen am 16. 5. 29.)

A. Schleede, *G. Jung* und *A. Hettich*, Bemerkungen zur Erklärung der an Cu_4-Derivaten gefundenen Orientierungspolarisation. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 5. 29.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages

Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration und Aktivität.

Von

Anton Skrabal.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.)

(Eingegangen am 18. 3. 29.)

Die von J. N. Brönsted gegebene Formel, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit den Aktivitäten der reagierenden Stoffe direkt und dem Aktivitätskoeffizienten des instabilen kritischen Komplexes verkehrt proportional ist, wird neu abgeleitet und interpretiert.

1. Bisherige Versuche und Theorien.

Nachdem sich durch Einführung des Begriffs der Aktivität bzw. des Aktivitätskoeffizienten die Gesetze des chemischen Gleichgewichts vereinfachen und verallgemeinern liessen, war es naheliegend, auch die Gleichungen der chemischen Kinetik auszubauen und Geschwindigkeitsgleichungen aufzustellen, die über einen weiteren Bereich der Versuchsbedingungen ihre Gültigkeit bewahren. In dieser Hinsicht sei an die Versuche von H. S. Harned[1]), W. C. Mc C. Lewis[2]) und anderen[3]) erinnert.

Einem wesentlichen Fortschritt, sowohl was Problemstellung als auch Problemlösung anlangt, scheint die „Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit" von J. N. Brönsted[4]) gleichzukommen. Sie ist dadurch charakterisiert, dass sie den Reaktionsweg oder den Reaktionsmechanismus berücksichtigt. Nach dieser Theorie verlaufen die Reaktionen über einen „instabilen kritischen Komplex", dessen Bildung sowohl für die Hinreaktion als auch für die Rückreaktion

---

[1]) H. S. Harned, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2460. 1915. **40**, 1461. 1918. **44**, 1475, 2193. 1922. Vgl. auch H. S. Harned und G. Åkerlöf, Trans. Faraday Soc. **24**, 666. 1928. [2]) W. C. Mc C. Lewis, J. Chem. Soc. London **117**, 1120. 1920. **121**, 1613. 1922. J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1091. 1923. [3]) Siehe unter anderen G. Scatchard, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2387. 1921. **45**, 1580. 1923. G. Åkerlöf, Z. physikal. Chem. **98**, 260. 1921. J. Amer. Chem. Soc. **48**, 3046. 1926. H. A. Fales und J. C. Morrell, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2071. 1922. R. Kuhn und P. Jacob, Z. physikal. Chem. **113**, 389. 1924. H. S. Taylor und H. W. Close, J. physic. Chem. **29**, 1085. 1925. [4]) J. N. Brönsted, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. **115**, 337. 1925. Auf die beiden Arbeiten wird im folgenden wiederholt verwiesen werden.

geschwindigkeitsbestimmend sein soll. Im Falle der bimolekularen reversiblen Reaktion:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D \qquad (1)$$

lautet die Geschwindigkeit nach BRÖNSTED:

$$h = k_1 c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X} - k_2 c_C c_D \frac{f_C f_D}{f_X}, \qquad (2)$$

wo c die Konzentrationen, f die Aktivitätskoeffizienten und X den instabilen kritischen Komplex bedeuten.

Hieraus folgt für $h = 0$ oder das Gleichgewicht:

$$\frac{c_A c_B}{c_C c_D} \cdot \frac{f_A f_B}{f_C f_D} = \frac{a_A a_B}{a_C a_D} = \frac{k_2}{k_1} = K_a, \qquad (3)$$

wo a die Aktivitäten sind. Die Konstante K_a des statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetzes ist vom Medium unabhängig.

Mit der Gleichung (2), um deren Ableitung und theoretische Begründung sich auch N. BJERRUM[1]) und J. A. CHRISTIANSEN[2]) bemüht haben, haben, neben J. N. BRÖNSTED[3]) selbst, auch andere Forscher[4]) operiert, wobei sie experimentell weitgehend verifiziert werden konnte.

Die BRÖNSTEDsche Theorie der Gleichung (2) steht in Beziehung zur Theorie der instabilen Zwischenstoffe, welche ich vor kurzem gegeben habe[5]). Nach letzterer werden zwei Arten von instabilen Zwischenstoffen unterschieden: Die ARRHENIUSschen Zwischenstoffe (A.Z.) sind dadurch charakterisiert, dass sie sich mit den Ausgangsstoffen der gemessenen Reaktion alsbald ins chemische Gleichgewicht setzen. Zwischenstoffe, die von diesem Gleichgewicht entfernt sind, werden als VAN 'T HOFFsche Zwischenstoffe (H.Z.) bezeichnet. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sich zuerst mit den Endprodukten der Reaktion ins Gleichgewicht

---

[1]) N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. **108**, 82. 1924. **118**, 251. 1925. [2]) J. A. CHRISTIANSEN, Z. physikal. Chem. **113**, 35. 1924. [3]) J. N. BRÖNSTED, J. physic. Chem. **28**, 579. 1924. Z. anorgan. Chem. **144**, 248. 1925. J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2523. 1925. **49**, 435. 1927. [4]) Siehe unter anderen R. S. LIVINGSTON und W. C. BRAY, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2048. 1923. **47**, 2069. 1925. E. ABEL und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. **122**, 49. 1926. **130**, 631. 1927. **136**, 430. 1928. A. v. KISS, Z. physikal. Chem. **134**, 26. 1926. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 7. 1929. [5]) A. SKRABAL, Monatsh. Chem. **51**, 93. 1929. Auf diese Arbeit wird wiederholt verwiesen werden. Sie hat Berührungspunkte mit der Abhandlung „Über Licht- und Dunkelreaktionen mit Gegen- und Folgewirkung“ von R. WEGSCHEIDER, die demnächst in den Monatsheften für Chemie erscheinen wird.

setzen. Ceteris paribus ist ein H.Z. instabiler als ein A.Z., d. h. die laufende Konzentration des ersteren ist kleiner als die des letzteren.

Die H.Z. entsprechen im wesentlichen den „instabilen kritischen Komplexen" von J. N. BRÖNSTED[1]). Die A.Z. nennt BRÖNSTED „intermediäre stabile Komplexe".

Bei der Ableitung der Gleichung (2) geht nun BRÖNSTED von der Annahme aus, dass sowohl die Hinreaktion als auch die Rückreaktion des reversiblen Vorgangs (1) über den instabilen kritischen Komplex X verläuft, dass also in beiden Fällen die Bildung von X geschwindigkeitsbestimmend ist.

Demhingegen habe ich in der oben zitierten Arbeit gezeigt, dass der Zwischenstoff X bei der Rückreaktion ein A.Z. ist, wenn er bei der Hinreaktion H.Z.-Charakter besitzt. Wenn also bei der Hinreaktion die Bildung von X geschwindigkeitsbestimmend ist, so muss letzteres bei der Rückreaktion für den Zerfall von X gelten, denn von den beiden, den Bruttovorgang $A + B \rightleftarrows C + D$ ergebenden Teilreaktionen $A + B \rightleftarrows X$ und $X \rightleftarrows C + D$ ist eine die raschere.

Die Annahme von BRÖNSTED ist nur dann aufrecht zu halten, wenn man für die Reaktionen des instabilen kritischen Komplexes die Gültigkeit des kinetischen Massenwirkungsgesetzes fallen lässt. Hierfür scheint mir zunächst kein ausreichender Grund vorzuliegen. Nach L. S. ORNSTEIN[2]) ist letzteres Gesetz „so elementarer und grundlegender Natur, dass es in jedem Falle gelten muss".

Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, die BRÖNSTEDsche Geschwindigkeitsgleichung auf der Basis des kinetischen Massenwirkungsgesetzes herzuleiten. Hierzu ist einleitend folgendes zu bemerken.

Das Studium der chemischen Reaktionen führt sehr häufig zur Notwendigkeit der Zerlegung des beobachtbaren Vorgangs in eine Reihe von Zwischenreaktionen, an welchen auch instabile Zwischenstoffe teilhaben. Das Endergebnis dieser „kinetischen Analyse" werden Reaktionen sein, die nicht weiter mehr zerlegbar sind. Wir wollen diese Reaktionen als „Urreaktionen" bezeichnen.

Die erste Aufgabe ist daher die, für die Urreaktionen eine Geschwindigkeitsgleichung aufzustellen, die einerseits für ein konstantes Medium in die bewährten Gesetze der klassischen chemischen

[1]) J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. **115**, 337. 1925.
[2]) L. S. ORNSTEIN, Z. physikal. Chem. **120**, 259. 1926.

Kinetik, andererseits für die Reaktionsgeschwindigkeit Null in das thermodynamische oder Aktivitätsmassenwirkungsgesetz übergeht.

Ist diese Aufgabe gelöst, so ergeben sich die Geschwindigkeitsgleichungen der beobachtbaren, über instabile Zwischenstoffe verlaufenden Reaktionen bei bekannter Reaktionsstufenfolge aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz und den Geschwindigkeitsgleichungen der Urreaktionen zwangsläufig.

Wie bei Brönsted soll auch bei unseren Rechnungen von dem Begriff der Aktivität im Sinne der Definition von G. N. Lewis[1]) Gebrauch gemacht werden.

2. Die Geschwindigkeit der Urreaktionen.

Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst die monomolekulare reversible Urreaktion:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \tag{4}$$

mit den „klassischen" Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2.

Die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen von A und B sind durch die stöchiometrische Beziehung verknüpft:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}. \tag{5}$$

Diese Beziehung besagt, dass man die laufenden Konzentrationen einer einfachen Reaktion auf eine einzige variable Konzentration, die man als die „Umsatzvariable" bezeichnet, zurückführen kann. Im gegebenen Falle ist:

$$\left.\begin{array}{l} c_A = a - x \\ c_B = b + x \end{array}\right\}, \tag{6}$$

wo a und b Konstanten und x die Umsatzvariable bedeuten.

Eine derartige einfache Beziehung besteht für die Aktivitäten nicht, denn führen wir die letzteren in Gleichung (5) ein, so erhalten wir:

$$f_A f_B \left(f_B \frac{da_A}{dt} + f_A \frac{da_B}{dt} \right) = f_B^2 a_A \frac{df_A}{dt} + f_A^2 a_B \frac{df_B}{dt}. \tag{7}$$

Die Zurückführung auf eine Variable, die man für den gewählten Zeitpunkt durch eine einzige Analyse bestimmen kann, ist hier nicht möglich. Für die Praxis der kinetischen Messungen folgt

---

[1]) G. N. Lewis, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences **43**, 259. 1907. Z. physikal. Chem. **61**, 129. 1907. Vgl. auch H. S. Harned, Z. physikal. Chem. **117**, 1. 1925.

hieraus, dass man immer mit Geschwindigkeitsgleichungen operieren wird, die Konzentrations-Zeitfunktionen und nicht Aktivitäts-Zeitfunktionen sind.

Wir wollen nun annehmen, dass wir die Geschwindigkeit des Vorgangs (4) in der Richtung $A \rightarrow B$ messen, indem wir von solchen Anfangsbedingungen (z. B. $c_A = 1$, $c_B = 0$ für $t = 0$) ausgehen, dass der Vorgang in dieser Richtung verlaufen muss. Durch Pfeile unter den Koeffizienten k_1 und k_2 soll die Richtung der Reaktion angedeutet werden. Das Solvens soll ein bestimmtes sein und die Temperatur soll konstant gehalten werden. Dann gilt nach den Sätzen der klassischen chemischen Kinetik:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \underset{\rightarrow}{k_1} c_A - \underset{\rightarrow}{k_2} c_B \tag{8}$$

und für das erreichte Gleichgewicht ($t = \infty$):

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{\underset{\rightarrow}{k_2}}{\underset{\rightarrow}{k_1}} = \underset{\rightarrow}{K_c}, \tag{9}$$

wo $\underset{\rightarrow}{K_c}$ die „Konstante" des Konzentrationsmassenwirkungsgesetzes bedeutet.

Würde das Medium unveränderlich sein, so wären $\underset{\rightarrow}{k_1}$, $\underset{\rightarrow}{k_2}$ und $\underset{\rightarrow}{K_c}$ wirklich konstant. Weil sich aber das Medium im Zuge der Reaktion $A \rightarrow B$ notwendig ändert, sind alle drei Grössen variabel und nur für sehr verdünnte Lösungen von A und B annähernd konstant.

Die Gleichungen (8) und (9) tragen der dynamischen Auffassung des chemischen Gleichgewichts Rechnung, wonach die inversen oder reziproken Reaktionen $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ immer gleichzeitig nebeneinander verlaufen. Weil aber von diesen beiden gegenläufigen Reaktionen unter den gewählten Versuchsbedingungen die eine von $t = 0$ bis Ende der Reaktion, also während der ganzen beobachtbaren Reaktionszeit, immer rascher ist als die andere, verläuft tatsächlich nur $A \rightarrow B$. Letzterer Vorgang soll daher als die „effektive Reaktion" bezeichnet werden.

Wenn wir nunmehr darangehen, den Gültigkeitsbereich der Gleichung (8) zu erweitern, so muss die neue Gleichung zwei Bedingungen genügen. Einmal muss sie für $t = \infty$ zum statischen Aktivitätsmassenwirkungsgesetz führen, und dann darf an ihrem Charakter als Konzentrations-Zeitfunktion nichts geändert werden.

Wir erreichen das, indem wir der Gleichung (8) folgende Form geben:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B, \tag{11}$$

wo nunmehr die Koeffizienten k_1' und k_2' *besser konstant* sein sollen als die der Gleichung (8). Damit ist gemeint, dass sie über einen *weiteren Bereich* der laufenden Konzentrationen c_A und c_B, sowie c_L eines etwaigen Lösungsgenossen L befriedigend konstant sind als $\underset{\rightarrow}{k_1}$ und $\underset{\rightarrow}{k_2}$.

Die Gleichung (11) erfüllt die erste der oben genannten Bedingungen, denn für $t = \infty$ geht sie über in:

$$\frac{c_A f_A}{c_B f_B} = \frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_a, \tag{12}$$

wo K_a als Konstante des Aktivitätsmassenwirkungsgesetzes vom Medium *unabhängig* ist. Dagegen sind k_1' und k_2' vom Medium abhängig, nur der Quotient K_a ihrer Werte im Gleichgewicht ist *konstant.*

Die Gleichung (11) erfüllt aber auch die zweite Bedingung: Sie ist wie die Gleichung (8) eine *Konzentrations-Zeitfunktion.*

Von den beiden inversen, zu einem dynamischen Gleichgewicht führenden Reaktionen ist die effektive die *treibende*, die andere wird gewissermassen mitgezogen oder getrieben. Die Theorie der Gleichung (11) ist dadurch gekennzeichnet, dass das der *effektiven Reaktion* entsprechende Glied dem Quotienten:

$$F = \frac{1}{f_B} : \frac{1}{f_A} \tag{13}$$

proportional gesetzt ist.

Um aus Gleichung (11) die Gleichung der Geschwindigkeit als *Aktivitäts-Zeitfunktion* herzuleiten, differenzieren wir:

$$c_B = \frac{a_B}{f_B}$$

nach der Zeit und erhalten:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{f_B^2}\left(f_B \frac{da_B}{dt} - a_B \frac{df_B}{dt}\right). \tag{14}$$

Von den beiden Variabeln a_B und f_B ist die erstere mit der Zeit stärker veränderlich als die letztere. Die Aktivitätskoeffizienten verändern sich im wesentlichen im gleichen Masse wie die Geschwindigkeitskoeffizienten, und wenn wir letztere bei der Integration *intervall-*

weise konstant setzen, so können wir dies auch für f_B tun. Dann degeneriert die Gleichung (14) zu:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{f_B}\frac{da_B}{dt}. \tag{15}$$

Führen wir (15) in (5) ein und eliminieren wir aus der derart erhaltenen Gleichung und aus Gleichung (11) die Zeitableitung von c_A, so bekommen wir

$$\frac{da_B}{dt} = k_1' a_A - k_2' a_B \tag{16}$$

als die gesuchte Funktion. Für $t = \infty$ folgt aus (16) abermals die Gleichgewichtsbeziehung (12).

Nehmen wir hingegen die Aktivitätskoeffizienten als variabel an, so bekommen wir nach der gleichen Rechenoperation:

$$\frac{da_B}{dt} = k_1' a_A - \left(k_2' - \frac{1}{f_B}\frac{df_B}{dt}\right) a_B. \tag{17}$$

Weil $A \to B$ als effektive Reaktion verläuft, so muss das zweite Glied im Rundklammerausdruck in (17) kleiner sein als k_2'. Im Gleichgewicht haben beide Zeitableitungen in (17) den Wert Null, und es resultiert wieder (12) als Gleichgewichtsbeziehung.

Das Ergebnis ist also im wesentlichen dasselbe, ob wir nun die Aktivitätskoeffizienten als variabel oder als intervallweise konstant annehmen.

Aus den Gleichungen (16) bzw. (17) geht die dominierende Rolle hervor, die dem ersten, der effektiven Reaktion entsprechenden Glied zukommt. Gegenüber diesem Glied können wir weitab vom Gleichgewicht das zweite Glied vernachlässigen, und wir erhalten übereinstimmend nach (16) und (17):

$$\frac{da_B}{dt} = k_1' a_A. \tag{18}$$

In diesem Reaktionsbereich der effektiven Reaktion $A \to B$ ist daher die zeitliche Zunahme der Aktivität von B der Aktivität von A einfach proportional. Erst mit Annäherung an das Gleichgewicht macht sich der Einfluss des zweiten Gliedes geltend, doch ist der „Geschwindigkeitskoeffizient" von a_B nicht unabhängig, sondern mit k_1' und f_B nach (12) und (17) verknüpft.

An Stelle der Gleichung (11) könnte man auch an zwei weitere einfache Gleichungen denken, die für $t = \infty$ zum thermodynamischen Massenwirkungsgesetz führen.

Die *eine* dieser Gleichungen wäre:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'_1 c_A - k'_2 \frac{f_B}{f_A} c_B.$$

Aus zwei Gründen ist sie abzulehnen: Einmal legt sie von den beiden inversen Reaktionen gerade der *nichteffektiven* oder getriebenen die bestimmende Rolle zu, und dann wird sie für die stark irreversible Reaktion $A \rightarrow B$ mit der klassischen Gleichung (8), die sie *verbessern* soll, *identisch*.

Die *andere* Gleichung wäre:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'_1 f_A c_A - k'_2 f_B c_B$$
$$= k'_1 a_A - k'_2 a_B.$$

Gegen diese Gleichung bestehen dimensionelle Bedenken, weil sie die zeitliche Veränderung der *Konzentration* als Funktion der *Aktivitäten* darstellt. Sie steht daher auch im Widerspruch mit den dimensionsrichtigen Gleichungen (16) und (17).

So erscheint in der Tat die Theorie der Gleichung (11) als die allein mögliche und gehörig tragfähige.

Gehen wir nun zur effektiven Reaktion $B \rightarrow A$ über, so bleiben die Beziehungen (5) und (7) aufrecht. An Stelle der Gleichungen (8) und (9) treten die Gleichungen:

$$-\frac{dc_B}{dt} = \underset{\leftarrow}{k_2} c_B - \underset{\leftarrow}{k_1} c_A \tag{19}$$

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{\underset{\leftarrow}{k_2}}{\underset{\leftarrow}{k_1}} = \underset{\leftarrow}{K_c}. \tag{20}$$

Da in den beiden, den effektiven Reaktionen $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow A$ entsprechenden Zeitversuchen die laufenden Konzentrationen notwendig, die Gleichgewichtskonzentrationen in der Regel verschieden sein werden, so sind auch die „Konstanten" in (8) und (9) verschieden von den Konstanten in (19) und (20).

An Stelle der Gleichungen (11) und (12) treten die Gleichungen:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k''_2 \frac{f_B}{f_A} c_B - k''_1 c_A \tag{21}$$

$$\frac{c_A f_A}{c_B f_B} = \frac{a_A}{a_B} = \frac{k''_2}{k''_1} = K_a. \tag{22}$$

Auch hier ist k''_1 von k'_1 und k''_2 von k'_2 im allgemeinen verschieden. Im Gleichgewicht haben aber die Quotienten $k''_2 : k''_1$ und $k'_2 : k'_1$ *denselben* Wert K_a.

Der *Grundzug der gegebenen Theorie* ist die Annahme, dass die den gegenläufigen Reaktionen zugeordneten Glieder der Geschwindigkeitsgleichung je nach der *effektiven* Reaktion *verschieden* sind.

Die Theorie soll naturgemäss auch für die *Urreaktionen höherer Ordnung* gelten. Sie lautet beispielsweise für eine Urreaktion der Form (1):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1' \frac{f_A f_B}{f_C f_D} c_A c_B - k_2' c_C c_D, \tag{23}$$

wenn als *effektive Reaktion* $A + B \rightarrow C + D$ verläuft.

3. Die Geschwindigkeit der Zwischenstoffreaktionen.

Es ist noch sehr fraglich, ob sich unter den *natürlichen*, der Beobachtung zugänglichen chemischen Reaktionen auch solche befinden, die wirklich „Urreaktionen" sind. Die Mehrzahl der Reaktionen sind sicher *Zwischenstoffreaktionen*. Von den einfachen Reaktionen vom Typus $A \rightleftarrows B$, den tautomeren Umwandlungen und den Autoracemisierungen, haben erst wieder vor kurzem F. O. Rice und J. J. Sullivan[1]), bzw. R. Kuhn und T. Wagner-Jauregg[2]) gezeigt, dass sie *unkatalysiert*, wenn überhaupt, so doch ausserordentlich langsam verlaufen. Die langsamen Reaktionen der „reinen" Stoffe sind wahrscheinlich immer noch „Spurenkatalysen". Wenn der Katalysator „seine Leistungen auf dem Wege der Ermöglichung von Zwischenreaktionen vollbringt"[3]), so sind jene einfachen Reaktionen in Wirklichkeit „Zwischenstoffreaktionen", die in eine Aufeinanderfolge von Urreaktionen zerlegbar sind.

Der einfachste *natürliche* chemische Vorgang wäre somit vom Typus:

$$A \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Z \underset{k_4}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B, \tag{24}$$

dessen Kinetik ich vor kurzem behandelt habe[4]).

Wenn der Zwischenstoff Z ein *instabiler* Zwischenstoff sein soll, so muss die „*Instabilitätsbedingung*":

$$k_2 + k_3 \gg k_1 + k_4 \tag{25}$$

erfüllt sein. Alsdann gelten ab „Hauptperiode" die Gleichungen:

$$u = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \left[\frac{k_3 k_4}{k_1 k_2} + e^{-\frac{k_1 k_2 + k_3 k_4}{k_2 + k_3} t} \right] \tag{26}$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_3 k_4} \left[1 - e^{-\frac{k_1 k_2 + k_3 k_4}{k_2 + k_3} t} \right] \tag{27}$$

---

[1]) F. O. Rice und J. J. Sullivan, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3048. 1928. [2]) T. Wagner-Jauregg, Naturwiss. **17**, 103. 1929. [3]) A. Mittasch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 13. 1926. [4]) A. Skrabal, Monatsh. Chem. **51**, 93. 1929.

$$z = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_3 k_4}\left[\frac{k_4}{k_2} + \frac{k_1 - k_4}{k_2 + k_3} e^{-\frac{k_1 k_2 + k_3 k_4}{k_2 + k_3} t}\right], \tag{28}$$

wo u, v, z die laufenden Konzentrationen von A, B, Z sind, und wenn als Anfangskonzentration $u = 1$, $v = 0$ und $z = 0$ gewählt werden.

Sowie die „Irreversibilitätsbedingung":

$$k_1 k_2 \gg k_3 k_4 \tag{29}$$

erfüllt ist, wird der Bruch vor den Klammerausdrücken (26), (27), (28) vom Wert 1 und die Reaktion verläuft in der Richtung $A \rightarrow B$ praktisch vollständig. Sind $k_1 k_2$ und $k_3 k_4$ von gleicher Grössenordnung, so ist die Reaktion praktisch reversibel. Ist schliesslich $k_1 k_2 \ll k_3 k_4$, so verläuft der Vorgang praktisch nur in der Richtung $B \rightarrow A$.

Der Reaktionsverlauf wird besonders übersichtlich, wenn wir die messbare Geschwindigkeit, sowie z und seine zeitliche Veränderlichkeit mit Hilfe der Gleichungen (26), (27), (28) als Funktionen von u und v beschreiben.

Differenzieren wir (27) nach der Zeit und eliminieren wir aus dieser Gleichung und (27) die e-Potenz, so erhalten wir unter Benutzung von $1 - v = u$ die Gleichung:

$$-\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3} u - \frac{k_3 k_4}{k_2 + k_3} v. \tag{30}$$

Eliminieren wir aus (27) und (28) die e-Potenz, so erhalten wir wieder unter Benutzung von $1 - v = u$ für die laufende Konzentration des Zwischenstoffs:

$$z = \frac{k_1 u + k_4 v}{k_2 + k_3}. \tag{31}$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach der Zeit, so folgt nach (30) für die zeitliche Veränderlichkeit der Zwischenstoffkonzentration:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_4 - k_1}{k_2 + k_3}\left(\frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3} u - \frac{k_3 k_4}{k_2 + k_3} v\right). \tag{32}$$

Bei Diskussion der Formeln (30), (31), (32) ist zu berücksichtigen, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten im allgemeinen nicht nur verschieden, sondern in der Regel auch grössenordnungsmässig verschieden sein werden. Alsdann sind drei Fälle möglich:

a) Wenn $k_1 \gg k_4$ und $k_3 \gg k_2$, so folgt aus der Instabilitätsbedingung auch $k_3 \gg k_1$ und daher: $k_4 \ll k_1 \ll k_3 \gg k_2$. Aus (31) wird:

$$\frac{z}{u} = \frac{k_1}{k_3} \tag{33}$$

und aus (30) und (32):

$$\frac{dz}{dt} : \frac{du}{dt} = \frac{k_1}{k_3}. \tag{34}$$

Es herrscht somit in bezug auf die Reaktion $A \rightleftarrows Z$ laufendes chemisches Gleichgewicht oder der Zwischenstoff Z ist ein A.Z. Für Gleichung (30) können wir daher schreiben:

$$-\frac{du}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_3} u - k_4 v = k_2 z_u - k_4 v, \tag{35}$$

wo z_u die Zwischenstoffkonzentration im Gleichgewicht mit u bedeutet. Ab Hauptperiode bis Ende der Reaktion ist das Gleichgewicht $A \rightleftarrows Z$ eingestellt.

b) Wenn $k_1 \gg k_4$ und $k_2 \gg k_3$, so folgt aus der Instabilitätsbedingung auch $k_2 \gg k_1$ und daher: $k_4 \ll k_1 \ll k_2 \gg k_3$. Hieraus folgt aber auch $k_1 k_2 \gg k_3 k_4$ oder die Irreversibilitätsbedingung (29). Unsere Reaktion läuft also in der Richtung $A \rightarrow B$ sehr vollständig ab.

Aus Gleichung (31) wird:

$$\frac{z}{u} = \frac{k_1}{k_2} \tag{36}$$

und aus (30) und (32):

$$\frac{dz}{dt} : \frac{du}{dt} = \frac{k_1}{k_2}. \tag{37}$$

Wegen der Vollständigkeit des Ablaufs können wir für (30) schreiben:

$$-\frac{du}{dt} = k_1 u. \tag{38}$$

Zwischen den laufenden Konzentrationen z und u besteht das stationäre Verhältnis (36), das vollkommen dem stationären Zustand des laufenden radioaktiven Gleichgewichts der Umwandlungsreihe $A \rightarrow Z \rightarrow B$ entspricht. Das gilt aber nur so lange, als sich die Umkehrbarkeit der Reaktion nicht geltend macht. In Ansehung des weitgehenden Ablaufs der Reaktion $A \rightarrow B$ wird unbeschadet der Relation $k_1 \gg k_4$ mit Annäherung an das Reaktionsende $k_1 u \ll k_4 v$, und dann degeneriert die Gleichung (31) nicht zu (36), sondern zu:

$$\frac{z}{v} = \frac{k_4}{k_2} \tag{39}$$

und in der Nähe des Gleichgewichts gilt nach (30):

$$-\frac{du}{dt} = k_1 u - k_3 \frac{k_4}{k_2} v = k_1 u - k_3 z_v, \tag{40}$$

wo z_v die laufende Konzentration des Zwischenstoffs im chemischen Gleichgewicht mit v bedeutet.

Von den beiden Gleichgewichten $A \rightleftarrows Z$ und $Z \rightleftarrows B$, zu welchen unser Vorgang führt, stellt sich das letztere zuerst ein, und daher ist der Zwischenstoff ein H.Z.

c) Wenn $k_1 \ll k_4$, so muss notwendig $k_3 \ll k_2$ sein, denn $k_3 \gg k_2$ würde eine Reaktion ergeben, die in der Richtung $A \rightarrow B$ nicht merklich abläuft. Aus der Instabilitätsbedingung (29) folgt dann auch $k_4 \ll k_2$ und daher: $k_1 \ll k_4 \ll k_2 \gg k_3$.

Die Gleichung (31) degeneriert zu:

$$\frac{z}{v} = \frac{k_4}{k_2} \tag{41}$$

und aus (30) und (32) folgt:

$$\frac{dz}{dt} : \frac{dv}{dt} = \frac{k_4}{k_2}. \tag{42}$$

Aus Gleichung (30) wird:

$$-\frac{du}{dt} = k_1 u - k_3 \frac{k_4}{k_2} v = k_1 u - k_3 z_v \tag{43}$$

identisch mit (40). Der Zwischenstoff Z ist ein H.Z. Während sich aber im Falle b das Gleichgewicht $Z \rightleftarrows B$ erst gegen Ende der Reaktion einstellt, erscheint es im Falle c ab Hauptperiode eingestellt. Im Falle c ist Z ein H.Z. im engeren Sinne.

Geschwindigkeitsbestimmend ist somit immer derjenige Vorgang, welcher von seinem Gleichgewicht entfernt ist. Stellt sich beispielsweise das Teilgleichgewicht $Z \rightleftarrows B$ zuerst ein, so ist $A \rightleftarrows Z$ geschwindigkeitsbestimmend. Verläuft $A \rightarrow B$, so gibt $A \rightarrow Z$, verläuft $B \rightarrow A$, so gibt $Z \rightarrow A$ das Tempo an. In der Richtung $A \rightarrow B$ ist der Zwischenstoff ein H.Z., in der umgekehrten Richtung $B \rightarrow A$ ein A.Z. In der Richtung $A \rightarrow B$ ist dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang $A \rightarrow Z$ das Gleichgewicht $Z \rightleftarrows B$ nachgelagert, in der Richtung $B \rightarrow A$ ist dem tempoangebenden Vorgang $Z \rightarrow A$ das Gleichgewicht $B \rightleftarrows Z$ vorgelagert.

Sehr häufig verlaufen die natürlichen chemischen Reaktionen über mehrere Zwischenstufen. Für die einfachen organischen Reaktionen geht dies mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den Arbeiten von T. M. Lowry [1]) hervor, für eine viel untersuchte anorganische Reaktion haben dies die schönen Arbeiten von E. Abel und Mitarbeitern [2]) erwiesen.

---

[1]) Vgl. unter anderen T. M. Lowry, Structure et activité chimiques, S. 135. Paris 1926. [2]) E. Abel und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. **132**, 55. 1928. **134**, 279. 1928. **136**, 135, 419, 430. 1928.

Unsere Ergebnisse lassen sich auch auf die Reaktionen mit mehreren instabilen Zwischenstoffen übertragen. Betrachten wir etwa als Beispiel die Reaktion:

$$A \underset{k_5}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Z_1 \underset{k_6}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} Z_2 \underset{k_7}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Z_3 \underset{k_8}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} B \tag{44}$$

mit drei instabilen Zwischenstufen. Die Reaktion führt zur Einstellung von vier dynamischen chemischen Gleichgewichten: $A \rightleftarrows Z_1$, $Z_1 \rightleftarrows Z_2$, $Z_2 \rightleftarrows Z_3$ und $Z_3 \rightleftarrows B$. Diese dynamischen Gleichgewichte werden durch einen verschiedenen Grad der Turbulenz gekennzeichnet sein. Das am wenigsten turbulente Gleichgewicht wird sich als letztes einstellen müssen. Nehmen wir an, dass das Gleichgewicht $Z_1 \rightleftarrows Z_2$ sei, so wird unser Vorgang der Zeitgleichung folgen:

$$-\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = k_2 z_1 - k_6 z_2. \tag{45}$$

Für die Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$ ist $Z_1 \rightarrow Z_2$ geschwindigkeitsbestimmend. Letzterem Vorgang ist das Gleichgewicht $A \rightleftarrows Z_1$ vorgelagert, das sich während der Vorperiode der Reaktion einstellen wird. Nachgelagert ist ihm die Gleichgewichtsfolge $Z_2 \rightleftarrows Z_3 \rightleftarrows B$, deren Gleichgewichte sich früher oder später, spätestens gegen Ende der Reaktion einstellen werden. Für z_1 können wir daher von vornherein (d. h. ab Hauptperiode) die Gleichgewichtskonzentration einsetzen. Für z_2 können wir dasselbe tun, jedenfalls aber von dem Zeitpunkt ab, wo sich die Umkehrbarkeit von $A \rightarrow B$ geltend macht. Die Gleichung (45) geht dann über in:

$$-\frac{du}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_5} u - k_6 \frac{k_7}{k_3} \frac{k_8}{k_4} v, \tag{46}$$

wo k_2 und k_6 die Geschwindigkeitskonstanten des zeitbestimmenden Vorgangs $Z_1 \rightleftarrows Z_2$, und die Quotienten die Gleichgewichtskonstanten der diesem Vorgang vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichte sind.

Auf unsere klassischen Geschwindigkeitsgleichungen ist nun die in Abschn. 2 entwickelte Theorie der Urreaktionen anzuwenden. Machen wir das gleich an der Hand der Mehrzwischenstoffreaktion (44), so bekommen wir für die Gleichung (45):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2' \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} c_{Z_1} - k_6' c_{Z_2}, \tag{47}$$

wenn als effektive Reaktion $Z_1 \rightarrow Z_2$ und damit $A \rightarrow B$ verläuft.

Führen wir in (47) die thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen:

$$\left.\begin{aligned} k'_5 f_{Z_1} c_{Z_1} &= k'_1 f_A c_A \\ k'_3 f_{Z_2} c_{Z_2} &= k'_7 f_{Z_3} c_{Z_3} \\ k'_4 f_{Z_3} c_{Z_3} &= k'_8 f_B c_B \end{aligned}\right| \qquad (48)$$

ein, so erhalten wir an Stelle von (46) die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'_2 \frac{k'_1}{k'_5} \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A - k'_6 \frac{k'_7}{k'_3} \frac{k'_8}{k'_4} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B \qquad (49)$$

als Endergebnis. Für $t = \infty$ folgt hieraus das thermodynamische Gleichgewicht des Bruttovorgangs $A \rightleftarrows B$, ebenso wie aus (47) für $t = \infty$ das thermodynamische Gleichgewicht des geschwindigkeitsbestimmenden Teilvorgangs $Z_1 \rightleftarrows Z_2$ hervorgeht.

In gleicher Weise ergibt sich für die effektive Reaktion $Z_2 \to Z_1$ bzw. $B \to A$:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k''_6 \frac{f_{Z_2}}{f_{Z_1}} c_{Z_2} - k''_2 c_{Z_1} \qquad (50)$$

bzw.

$$-\frac{dc_B}{dt} = k''_6 \frac{k'_7}{k'_3} \frac{k'_8}{k'_4} \frac{f_B}{f_{Z_1}} c_B - k''_2 \frac{k'_1}{k'_5} \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A, \qquad (51)$$

wo in den Gleichgewichten die Relationen bestehen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{k'_1}{k'_5} &= \frac{k''_1}{k''_5} \\ \frac{k'_2}{k'_6} &= \frac{k''_2}{k''_6} \\ &\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \end{aligned}\right| \qquad (52)$$

entsprechend den Darlegungen in Abschn. 2.

Vergleichen wir unsere Rechenresultate (49) und (51) mit der Gleichung (2) von Brönsted, so ergibt sich in formaler Hinsicht Übereinstimmung: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist den Aktivitäten der reagierenden Stoffe direkt, dem Aktivitätskoeffizienten des instabilen Zwischenstoffs verkehrt proportional.

Nur in einem Punkte besteht ein Unterschied: Während bei Brönsted das mit β bezeichnete Glied $\beta = 1 : f_X$ für die beiden effektiven Reaktionen gleich ist, ist es nach den Gleichungen (49) und (51), je nach der effektiven Reaktion, entweder $1 : f_{Z_2}$ oder $1 : f_{Z_1}$, also verschieden. Auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der inversen Reaktionen sind je nach der effektiven Reaktion andere.

Bei formaler Gleichheit haben die Gleichungen von Brönsted und mir einen anderen Sinn.

Die von mir angenommenen Zwischenstufen Z sind Zwischenstoffe, deren Reaktionen notwendig dem Massenwirkungsgesetz unterliegen müssen. Aus den

Arbeiten BRÖNSTEDs und aus seinem freundlichst an mich gerichteten Schreiben geht hervor, dass BRÖNSTED in die Reaktionsbahn keinen Zwischenstoff, sondern den Zwischenzustand X der kritischen Komplexe einschaltet. In unserer Sprache ausgedrückt wären also die über die kritischen Komplexe verlaufenden Reaktionen keine Zwischenstoffreaktionen, sondern Urreaktionen. Auf der Zustandsnatur der kritischen Komplexe X basiert die BRÖNSTEDsche Ableitung seiner Geschwindigkeitsgleichungen.

Ich neige zur Auffassung, dass es keinen Unterschied ausmacht, ob nun die zu durchlaufenden Zwischenstufen chemische Stoffe oder nur reaktionsfähige Zustände vorstellen. Die Bildungsgeschwindigkeit des kritischen Komplexes X ist proportional der Konzentration des Stoffes A bzw. B, die Bildungsgeschwindigkeit von A bzw. B kann nicht anders als ebenfalls proportional der Konzentration der Molekeln vom Zustand X sein. Selbst wenn man annimmt, dass der Zerfall von X momentan gegenüber der Bildung von X erfolgt, so ist diese Annahme nichts anderes als die „Instabilitätsbedingung" (25). Alsdann werden einzelne Geschwindigkeitskoeffizienten von der Form $\infty : \infty$ sein, die bestimmte endliche Werte haben muss, wenn die reziproken Reaktionen $A \rightleftarrows B$ mit bestimmten endlichen Geschwindigkeiten verlaufen.

Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Teilvorgänge mit einem Zwischenstoff einem chemischen Gleichgewicht, die Teilvorgänge mit einem Zwischenzustand einem statistischen Gleichgewicht zustreben. Die Folgerungen sind die gleichen[1]). Nehmen wir z. B. an, dass sich das statistische Gleichgewicht $B \rightleftarrows X$ rascher einstellt als $A \rightleftarrows X$, so ist das X in der Reaktionsrichtung $A \rightarrow B$ ein „instabiler kritischer Komplex", in der Richtung $B \rightarrow A$ ein „intermediärer stabiler Komplex". Der erstere wird sich wie ein H.Z., der letztere genau so wie ein A.Z. verhalten müssen.

Ich halte daher meine Ableitung und Interpretation der BRÖNSTEDschen Geschwindigkeitsgleichung zum mindesten für diskutabel. Die Basis dieser Ableitung ist die für die Urreaktion postulierte Gleichung (11), alle anderen Gleichungen ergeben sich zwangsläufig. Das Vertrauen in die Angemessenheit der postulierten Gleichung ist darin begründet, dass sie zur Aktivitätsgeschwindigkeitsgleichung (16) führt, eine Gleichung, die den Eindruck der Natürlichkeit und Selbstverständlichkeit macht.

Die Aufzeigung eines Weges zur Ableitung der BRÖNSTEDschen Gleichung auf der Basis der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktionen der instabilen Zwischenstufen würde selbst dann nichts an Interesse verlieren, wenn die zukünftige Entwicklung die Richtigkeit der BRÖNSTEDschen Interpretation ergeben sollte.

4. Die Zerlegung der Geschwindigkeitskoeffizienten.

Unsere Gleichungen tragen zunächst dem viel untersuchten Phänomen der „Elektrolytwirkung" oder des „Elektrolyteffekts"[2])

[1]) Vgl. z. B. M. BODENSTEIN, Chemische Kinetik in Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1, 197. Berlin 1922.

[2]) In der Literatur sind die Bezeichnungen „Neutralsalzwirkung", „Salzwirkung" und „Salzeffekt" üblich. Erstere Bezeichnung ist unzutreffend, weil

Rechnung. Sie lassen sich aber in ähnlicher Weise wie die BRÖNSTEDsche Gleichung generalisieren. Diese allgemeinen Gleichungen gelten für ein beliebiges Solvens und ein im Zuge der Reaktion beliebig veränderliches Medium.

Mit J. H. VAN 'T HOFF[1]) zerlegen wir die Geschwindigkeitskoeffizienten in zwei Faktoren. Der eine Faktor k_R trägt der Gleichgewichtsverschiebung mit der Veränderung des Mediums Rechnung. Der andere Faktor k_M soll für die Hin- und Gegenreaktion gleich sein. Er ändert also die Geschwindigkeit, nicht aber das Gleichgewicht.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Urreaktion nehmen dann, je nach der effektiven Reaktion, die Formen an:

$$\left.\begin{array}{ll} A \rightarrow B & B \rightarrow A \\ k_1' = k_M' k_{R_1}' & k_1'' = k_M'' k_{R_1}'' \\ k_2' = k_M' k_{R_2}' & k_2'' = k_M'' k_{R_2}'' \end{array}\right\} \qquad (53)$$

Da sich der Quotient aus Konzentration und Löslichkeit l mit dem Begriff der Aktivität im wesentlichen deckt [vgl. J. N. BRÖNSTED[2])], so können wir in Ansehung der Beziehungen (53) für die Geschwindigkeiten der beiden effektiven Reaktion der Urreaktion $A \rightleftarrows B$ schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} -\dfrac{dc_A}{dt} = k_M' k_{R_1}' \dfrac{f_A}{f_B} c_A - k_M' k_{R_2}' c_B = k_M' k_{R_1}' \dfrac{l_B}{l_A} c_A - k_M' k_{R_2}' c_B \\ -\dfrac{dc_B}{dt} = k_M'' k_{R_2}'' \dfrac{f_B}{f_A} c_B - k_M'' k_{R_1}'' c_A = k_M'' k_{R_2}'' \dfrac{l_A}{l_B} c_B - k_M'' k_{R_1}'' c_A \end{array}\right| \qquad (54)$$

Im Zusammenhalt mit (11), (12), (21), (22) und (53) folgt hieraus für das Gleichgewicht:

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{c_A l_B}{c_B l_A} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_1''} = \frac{k_{R_2}'}{k_{R_1}'} = \frac{k_{R_2}''}{k_{R_1}''} = K_a. \qquad (55)$$

---

diese Wirkung auch von Salzen ausgeht, die keine Neutralsalze sind. Auch „Salzwirkung" ist ungeeignet, da auch Säuren und Basen wie Salze wirken. In Erkenntnis dieser Sachlage spreche ich seit 20 Jahren (vgl. A. SKRABAL, Monatsh. Chem. **30**, 63. 1909) von der „Elektrolytwirkung", und die spätere Entwicklung der Angelegenheit hat mir hierin recht gegeben. Es wäre zu begrüssen, wenn sich die Bezeichnungen „Elektrolytwirkung" und (primärer und sekundärer) „Elektrolyteffekt" allgemein einbürgern würden.

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Vorlesungen über theoretische und allgemeine Chemie, Heft 1, S. 220. Braunschweig 1898. [2]) J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922. **115**, 337. 1925.

Die vom Mediumeinfluss befreite (thermodynamische) Gleichgewichtskonstante K_u nennt O. DIMROTH[1]) die „absolute Gleichgewichtskonstante". In Analogie damit können wir die vom „kinetischen Mediumkoeffizienten" (BRÖNSTED) k_M losgelösten, von der Reaktion abhängigen Koeffizienten k_R als die „absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten" bezeichnen.

Verläuft ein und dieselbe Reaktion $A \rightarrow B$ in verschiedenen Solventien, so soll der Geschwindigkeitskoeffizient $k'_1 = k'_M k'_{R_1}$ besser konstant sein als der klassische Koeffizient $\underset{\rightarrow}{k_1}$. Je nachdem für die Reaktion $A \rightarrow B$ die Bildung von B oder die Bildung eines Zwischenstoffs Z geschwindigkeitsbestimmend ist, besteht zwischen den beiden Koeffizienten eine der Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \underset{\rightarrow}{k_1} &= k'_1 \frac{l_B}{l_A} \\ \underset{\rightarrow}{k_1} &= k'_1 \frac{l_Z}{l_A} \end{aligned}\right| \qquad (56)$$

und demgemäss soll $\underset{\rightarrow}{k_1}\, l_A : l_B$ bzw. $\underset{\rightarrow}{k_1}\, l_A$ besser konstant sein als $\underset{\rightarrow}{k_1}$.

Die Forderung soll an der von O. DIMROTH[1]) gemessenen Umwandlung des 1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylesters in Diazomalonestermethylamid:

$$\begin{array}{ccc} N.CH_3 & & CO.NHCH_3 \\ N \quad C.OH & \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} & C:N_2 \\ N \quad C.CO_2CH_3 & & CO_2CH_3 \end{array}$$

geprüft werden. Zeiteinheit ist die Minute. Die Geschwindigkeitskonstante gilt für 50°. Leider sind die Löslichkeiten von DIMROTH nicht bei dieser Temperatur, sondern bei 18° gemessen worden.

Solvens	50° $10^3 \underset{\rightarrow}{k_1}$	18°		$10^5 \underset{\rightarrow}{k_1} \frac{l_A}{l_B}$	$10^3 \underset{\rightarrow}{k_1} l_A$
		l_A	l_B		
CH_3OH	0·120	7·88	49·6	1·91	0·946
$C_6H_5CH_2OH$	0·278	3·28	50·6	1·80	0·912
CH_3COCH_3	1·36	2·195	45·7	6·53	2·98
$CH_3CO_2C_2H_5$	6·46	0·31	26·23	7·64	2·00
$C_6H_5NO_2$	7·36	0·227	35·8	4·67	1·67
$C_2H_5ONO_2$	8·97	0·194	33·24	5·24	1·74

[1]) O. DIMROTH, LIEBIGS Ann. **335**, 1. 1904. **338**, 143. 1905. **364**, 183. 1909. **373**, 336. 1910. **377**, 127. 1910. **378**, 382. 1910. **399**, 91. 1913.

In der Tat beträgt die grösste Ausweichung bei den $\overrightarrow{k_1}$-Werten $8{\cdot}97 : 0{\cdot}12 = 74{\cdot}7$, die in den Werten der letzten Reihen nur $4{\cdot}24$ bzw. $3{\cdot}27$.

Die Koeffizienten der beiden letzten Reihen entsprechen den k'_1. Da in diesen — mit den von Brönsted dargelegten Einschränkungen — dasselbe k'_{R_1}, aber verschiedene k'_M stecken, so sind zweifellos Aceton und Äthylacetat die „raschesten Medien" und nicht Äthylnitrat.

Die kinetischen Mediumkoeffizienten k_M sind eine Funktion der chemischen Zusammensetzung des Mediums, die noch ganz und gar unbekannt ist. Mit M. A. Rosanoff[1]) könnte man an eine Funktion der Form:

$$k_M = k_0 e^{\Sigma \varkappa c} \tag{57}$$

denken, wo k_0 eine Konstante, c die Konzentrationen der das Medium aufbauenden Molekelarten und $\varkappa$ die „katalytischen Mediumkoeffizienten" bedeuten.

Besteht das Solvens bloss aus den Molekeln S und das Medium aus diesen Molekeln und den Molekeln A und B der Reaktanten, so ist:

$$k_M = k_0 e^{\varkappa_S c_S + \varkappa_A c_A + \varkappa_B c_B}. \tag{58}$$

Wenn während des ganzen Reaktionsverlaufs $\varkappa_A c_A + \varkappa_B c_B$ verschwindend klein ist gegenüber $\varkappa_S c_S$, so ist

$$k_M = k_0 e^{\varkappa_S c_S} \tag{59}$$

der kinetische Mediumkoeffizient der Reaktion in „verdünnter Lösung".

Ist kein Solvens vorhanden, also $c_S = 0$ und $\varkappa_A c_A + \varkappa_B c_B$ gehörig klein gegenüber 1, so ist

$$k_M = k_0 \tag{60}$$

der kinetische Mediumkoeffizient für die „verdünnte Gasreaktion".

In beiden Fällen (59) und (60) ist k_M konstant und daher nach (53):

$$k''_M = k'_M = k_M. \tag{61}$$

Für die gehörig verdünnten Systeme werden auch l_A, l_B, f_A, f_B konstant, und die Koeffizienten der beiden effektiven Reaktionen sind durch die Beziehung geregelt:

$$\frac{k''_1}{k'_1} = \frac{k''_2}{k'_2} = \frac{k''_{R_1}}{k'_{R_1}} = \frac{k''_{R_2}}{k'_{R_2}} = \frac{f_A}{f_B} = \frac{l_B}{l_A} = k, \tag{62}$$

wo k eine Konstante ist.

[1]) M. A. Rosanoff, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 173. 1913.

Hieraus folgt für die beiden effektiven Reaktionen des Urvorgangs $A \rightleftarrows B$:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} &= k_1' k c_A - k_2' c_B = k_1 c_A - k_2 c_B \\ -\frac{dc_B}{dt} &= k_2' c_B - k_1' k c_A = k_2 c_B - k_1 c_A \end{aligned}\right| \tag{63}$$

oder die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} \underset{\rightarrow}{k_1} &= \underset{\leftarrow}{k_1} = k_1 = k_1' k \\ \underset{\rightarrow}{k_2} &= \underset{\leftarrow}{k_2} = k_2 = k_2' \end{aligned}\right| \tag{64}$$

und in Worten: Für ein „*konstantes Medium*“ und *konstante* Aktivitätskoeffizienten sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der reziproken Reaktionen von der *Reaktionsrichtung unabhängig*, die Geschwindigkeitsgleichungen gehen in die *Gesetze der klassischen chemischen Kinetik* über.

Für $t = \infty$ folgt aus beiden Gleichungen (63):

$$\frac{c_A}{c_B} k = \frac{c_A f_A}{c_B f_B} = \frac{a_A}{a_B} = \frac{k_2'}{k_1'} = K_a \tag{65}$$

oder das Aktivitätsmassenwirkungsgesetz. Wegen der Konstanz von k_1', k_2', k sind die klassischen Geschwindigkeitskoeffizienten über den *ganzen* Reaktionsbereich *konstant*.

Wenden wir die *vereinfachenden Beziehungen* auf die *Mehrzwischenstoffreaktion* (44) an, so haben wir zunächst für die geschwindigkeitsbestimmende Urreaktion $Z_1 \rightleftarrows Z_2$:

$$\frac{k_2''}{k_2'} = \frac{k_6''}{k_6'} = \frac{f_{Z_1}}{f_{Z_2}} = \text{const.} \tag{66}$$

Setzen wir hieraus die Werte von k_2'' und k_6'' in die Gleichung (51) für die effektive Reaktion $B \rightarrow A$, so bekommen wir:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_6' \frac{k_7'}{k_3'} \frac{k_8'}{k_4'} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B - k_2' \frac{k_1'}{k_5'} \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A. \tag{67}$$

Stellen wir diese Gleichung der Gleichung (49) für die effektive Reaktion $A \rightarrow B$ gegenüber:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2' \frac{k_1'}{k_5'} \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A - k_6' \frac{k_7'}{k_3'} \frac{k_8'}{k_4'} \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B, \tag{49}$$

so ergibt sich *vollständige Übereinstimmung* der *Koeffizienten* von c_A und c_B: Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind wie in den Gesetzen der klassischen chemischen Kinetik von der *Reaktionsrichtung unabhängig*.

Aber noch etwas anderes ist bemerkenswert: Die *formale Übereinstimmung* zwischen unseren Gleichungen (49) und (67) und den Brönstedschen ist nunmehr eine *vollkommene*. *Unabhängig von der Reaktionsrichtung* sind die den reziproken Reaktionen $A \rightleftarrows B$ zugeordneten Geschwindigkeiten *demselben* Faktor $\beta = 1 : f_{Z_2}$ proportional und die Koeffizienten von $f_A c_A$ bzw. $f_B c_B$ sind *gleich*.

Unsere Gleichungen (49) und (51) sind also die *allgemeineren*, die für ein „*konstantes Medium*" und für *konstante* Aktivitätskoeffizienten zu den *speziellen*, den Brönstedschen entsprechenden Gleichungen (49) und (67) degenerieren.

Selbstredend können wir in (49) und (67) die Konstanten k_2', k_6', f_{Z_1} mit Hilfe von (66) durch die Konstanten k_2'', k_6'', f_{Z_1} ersetzen, und erhalten dann für (49) und (76) zwei identische Gleichungen, die der klassischen, bzw. der Brönstedschen Gleichung entsprechen.

Man könnte einen Augenblick daran denken, für die Beziehung (62) den Umstand verantwortlich zu machen, dass wir schon bei der Herleitung unserer *allgemeinen* Gleichungen die Aktivitätskoeffizienten *intervallweise* konstant gesetzt haben. Um diesem Einwand zu begegnen, bilden wir aus den Gleichungen (7) und (17) für *veränderliche* Aktivitätskoeffizienten die beiden Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{da_A}{dt} &= k_2'' a_B - \left(k_1'' - \frac{1}{f_A}\frac{df_A}{dt}\right) a_A \\ \frac{da_A}{dt} &= \left(\frac{f_A}{f_B} k_2'\right) a_B - \left(\frac{f_A}{f_B} k_1' - \frac{1}{f_A}\frac{df_A}{dt}\right) a_A . \end{aligned}\right| \tag{68}$$

Durch Gleichsetzung der Koeffizienten von a_A und a_B folgt:

$$\frac{k_1''}{k_1'} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{f_A}{f_B}. \tag{69}$$

Für ein „*konstantes* Medium" [Gleichungen (53)] und für *konstante* Aktivitätskoeffizienten geht (69) in (62) über, die Zeitableitung von f_A wird Null und die beiden Gleichungen (68) werden *identisch*: Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind von der Reaktionsrichtung *unabhängig*.

Wir müssen also feststellen: Unsere *allgemeinen* Gleichungen werden für ein *konstantes* Medium und für *konstante* Aktivitätskoeffizienten mit den Gleichungen der *klassischen* chemischen Kinetik, unsere Gleichungen für die *Zwischenstoffreaktion* überdies mit der Gleichung von Brönsted identisch.

Auf der anderen Seite ist festzustellen, dass unsere allgemeinen Gleichungen von denen der klassischen chemischen Kinetik *um so*

mehr abweichen, je veränderlicher das Medium und die Aktivitätskoeffizienten sind. Diese Abweichung wird insbesondere darin bestehen, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten je nach der effektiven Reaktion oder der Reaktionsrichtung verschieden sein werden. Ist diese Verschiedenheit eine sehr erhebliche, so führt sie zu dem Phänomen der einseitigen Gleichgewichte, das in der letzten Zeit namentlich von E. Baur[1]) und seinen Schülern studiert worden ist. Obgleich diese Studien noch nicht abgeschlossen sind, die einseitigen Gleichgewichte experimentell vielleicht noch nicht erschöpfend klargelegt sein mögen, sprechen sie besonders eindringlich für die Unzulänglichkeit der klassischen kinetischen Gesetze.

Letztere bestehen in drei Aussagen:

1. Die als Veränderlichkeit der Konzentration eines reagierenden Stoffes mit der Zeit definierte Geschwindigkeit ist den (potenzierten) Konzentrationen der reagierenden Stoffe proportional. Der Proportionalitätsfaktor, der Geschwindigkeitskoeffizient k, ist eine Konstante.

2. Zwei gegenläufige Reaktionen führen zu dem stationären Zustand des dynamisch aufgefassten chemischen Gleichgewichts. Die Gleichgewichtskonstante $K = k_2 : k_1$ ist gleich dem Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten der gegenläufigen Reaktionen.

3. Die Geschwindigkeitskoeffizienten gegenläufiger Reaktionen sind von der Reaktionsrichtung unabhängig. Damit ist in unserer Schreibweise gesagt, dass $\underleftarrow{k_1} = \underrightarrow{k_1}$ und $\underleftarrow{k_2} = \underrightarrow{k_2}$ ist.

Von diesen drei Sätzen ist der erste experimentell am besten gestützt, weil die Mehrzahl der gemessenen Reaktionen praktisch irreversibel ist. Namentlich in nicht zu konzentrierten Systemen der Reaktanten haben sich in zahlreichen Messungen die Geschwindigkeitskoeffizienten als genügend konstant erwiesen.

Weniger gut gestützt ist der zweite Satz, da die zu einem im Messbaren liegenden Gleichgewicht führenden Reaktionen seltener sind und der Berechnung von k_1 und k_2 die Relation $K = k_2 : k_1$ in der Regel implizite zugrunde gelegt wird.

Experimentell am schlechtesten fundiert ist der dritte Satz, weil man sich sehr häufig damit begnügt oder begnügen muss, die zu einem Gleichgewicht führende Reaktion allein von der einen Seite her zu messen.

---

[1]) E. Baur und G. Piazza, Schweizer Chem. Ztg. **2**, 25. 1918. E. Baur und R. Orthner, Z. physikal. Chem. **91**, 75. 1916. G. Piazza, Z. physikal. Chem. **93**, 183. 1919. R. Orthner, Z. physikal. Chem. **93**, 220, 236. 1919. E. Baur, Z. physikal. Chem. **93**, 240. 1919. S. Ott, Z. physikal. Chem. **109**, 1. 1924. K. Wunderly, Z. physikal. Chem. **112**, 175. 1924. E. Baur, Z. physikal. Chem. **112**, 199. 1924. J. A. Davies, Z. physikal. Chem. **134**, 57. 1928. E. Baur, Z. physikal. Chem. **134**, 87. 1928. G. Dienger, Z. physikal. Chem. **136**, 93. 1928. E. Baur, Z. physikal. Chem. **137**, 63. 1928. O. Widmer, Z. physikal. Chem. **140**, 161. 1929. E. Baur, Z. physikal. Chem. **140**, 194. 1929.

Wesentliche Abweichungen von den klassischen Gesetzen haben wir nach unseren Formeln in konzentrierten Lösungen oder in kondensierten Systemen (Schmelzen) namentlich dann vorauszusehen, wenn die katalytischen Mediumkoeffizienten der Reaktanten sehr verschieden — auch dem Vorzeichen nach — sind, und wenn sich mit fortschreitender Reaktion die Löslichkeiten bzw. Aktivitätskoeffizienten der Reaktanten stark und ungleich ändern.

Auf der anderen Seite können wir selbst in kondensierten Systemen die Gültigkeit der klassischen kinetischen Gesetze dann erwarten, wenn die verschwindenden und entstehenden Stoffe gleiche katalytische Mediumkoeffizienten und veränderliche, aber gleiche Löslichkeiten bzw. Aktivitätskoeffizienten besitzen. Alsdann ist

$$k_M = k_0 e^{\varkappa(c_A + c_B)} = \text{const}$$

und $f_A : f_B = \text{const}$, obwohl f_A und f_B selbst stark variabel sein können, so dass für die Reaktion $A \rightleftarrows B$ im Schmelzfluss oder in konzentrierter Lösung die Beziehungen (62) und (63) gelten. Das können wir namentlich für die Autoracemisierung optischer Antipoden voraussagen.

Wenn wir nun zum Schluss die für die Urreaktion $A \rightleftarrows B$ aufgestellten Geschwindigkeitsformeln, als da sind die von J. H. van 't Hoff inaugurierte und von O. Dimroth überprüfte Theorie:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_M k_{R_1} \frac{c_A}{l_A} - k_M k_{R_2} \frac{c_B}{l_B}, \tag{70}$$

die von H. v. Halban[1]) in Erwägung gezogene Gleichung:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_M k_{R_1} c_A l_B - k_M k_{R_2} c_B l_A \tag{71}$$

und die Theorie von J. N. Brönsted:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} &= k_M k_{R_1} \frac{f_A}{f_X} c_A - k_M k_{R_2} \frac{f_B}{f_X} c_B \\ &= k_M k_{R_1} \frac{1}{f_X} \frac{c_A}{l_A} - k_M k_{R_2} \frac{1}{f_X} \frac{c_B}{l_B} \end{aligned}\right| \tag{72}$$

die alle zum Aktivitätsmassenwirkungsgesetz führen, mit unserer Theorie der Gleichungen (54) in eine Parallele stellen, so zeigen sich die prinzipiellen Unterschiede aller Theorien. Um so bemerkenswerter ist der Umstand, dass die Anwendung unserer Theorie auf Zwischenstoffreaktionen zu einer Gleichung führt, die für

[1]) H. v. Halban, Z. physikal. Chem. **67**, 129. 1909. **84**, 129. 1913.

ein konstantes k_M und für konstante Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten mit der BRÖNSTEDschen Gleichung identisch wird.

In Anlehnung an den bekannten Vergleich zwischen chemischer Reaktionsgeschwindigkeit und OHMschem Gesetz habe ich vor einiger Zeit[1]) dem klassischen Geschwindigkeitskoeffizienten k einer weitab vom Gleichgewicht verlaufenden Reaktion $A \rightarrow B$ die Form gegeben:

$$k = \frac{T}{W} = LT, \tag{73}$$

wo T als „kinetische Tendenz", W als „kinetischer Widerstand" und sein reziproker Wert L als „kinetische Leitfähigkeit" bezeichnet werden kann.

Ist für den Vorgang $A \rightarrow B$ die Bildung des instabilen Zwischenstoffs Z geschwindigkeitsbestimmend, so ist nach (49) und (53):

$$k = k_M k_R K \frac{f_A}{f_Z}, \tag{74}$$

wo K die thermodynamische Konstante des etwaigen, dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichts bedeutet. Die kinetische Tendenz wäre dann durch:

$$T = k_R \frac{f_A}{f_Z} \tag{75}$$

definiert, entsprechend der Reaktionsfolge, in welcher der Potentialabfall statthat, die kinetische Leitfähigkeit durch die Gleichung:

$$L = k_M K, \tag{76}$$

entsprechend der „Leitfähigkeit k_M des Mediums" und dem durch K gekennzeichneten Reaktionsweg, welchen A gehen muss, um zu Z zu gelangen. Der Weg von Z nach B ist ohne Einfluss auf k und für die Geschwindigkeit belanglos.

Zusammenfassung.

Die natürlichen chemischen Vorgänge verlaufen über instabile Zwischenstoffe und lassen sich daher in eine Aufeinanderfolge von Zwischenreaktionen zerlegen. Das Endergebnis sind die nicht weiter mehr zergliederbaren „Urreaktionen".

Für die monomolekulare Urreaktion $A \rightleftarrows B$ — und in analoger Weise für die Urreaktionen höherer Ordnung — werden die Geschwindigkeitsgleichungen:

[1]) A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. **111**, 106. 1924. Z. Elektrochem. **33**, 345. 1927.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1' \frac{f_A}{f_B} c_A - k_2' c_B$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_2'' \frac{f_B}{f_A} c_B - k_1'' c_A$$

aufgestellt und theoretisch begründet. Erstere Gleichung gilt für die Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$, letztere für die entgegengesetzte Richtung $B \rightarrow A$. Die beiden Gleichungen sind mit den „Aktivitätsgeschwindigkeitsgleichungen":

$$\frac{da_B}{dt} = k_1' a_A - k_2' a_B$$

$$\frac{da_A}{dt} = k_2'' a_B - k_1'' a_A$$

identisch.

Ist für die Zwischenstoffreaktion $A \rightleftarrows B$ die Urreaktion $Z_1 \rightleftarrows Z_2$ der instabilen Zwischenstoffe geschwindigkeitsbestimmend, so gilt:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1' K_1 \frac{f_A}{f_{Z_2}} c_A - k_2' K_2 \frac{f_B}{f_{Z_2}} c_B$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_2'' K_2 \frac{f_B}{f_{Z_1}} c_B - k_1'' K_1 \frac{f_A}{f_{Z_1}} c_A,$$

wo K_1 bzw. K_2 die thermodynamische Konstante des dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vor- bzw. nachgelagerten Gleichgewichts ist. Die kleinen k sind die Geschwindigkeitskoeffizienten von $Z_1 \rightleftarrows Z_2$ nach den beiden Richtungen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k lassen sich nach dem Vorgang von VAN 'T HOFF nach $k = k_M k_R$ zerlegen, wo k_R nur von der Reaktion und k_M vom Medium abhängig und für reziproke Reaktionen gleich ist.

Für ein konstantes Medium und für konstante Aktivitätskoeffizienten gehen obige Gleichungen in die Gesetze der klassischen chemischen Kinetik über und die Geschwindigkeitsgleichungen für die Zwischenstoffreaktion werden mit der Gleichung von J. N. BRÖNSTED:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_1 \frac{f_A}{f_X} c_A - k_2 \frac{f_B}{f_X} c_B$$

formal identisch.

Kinetische Vorgänge an metallischen Oberflächen.

Von

G. v. Hevesy und M. Biltz.

(Eingegangen am 23. 3. 29.)

Untersucht werden die kinetischen Vorgänge an der Oberfläche von Metallen von verschiedenem Dispersitätsgrad. Herangezogen werden die Systeme Blei | Blei (radioaktiv) und Kupfer | Silber.

Taucht man ein Metall in eine Lösung, die die Ionen des Metalls enthält, so findet ein Platzwechsel zwischen den Ionen der Lösung und den Atomen des Metalls statt. Dieser Vorgang lässt sich auf einfache Weise mit Hilfe radioaktiver Indicatoren verfolgen[1]). Man taucht z. B. eine Bleifolie in eine Bleisalzlösung, die *ThB* enthält, und stellt fest, wie viel *ThB* sich nach einer bestimmten Zeit auf der Bleifolie befindet. Dann wählt man eine *ThB*-haltige Bleifolie, taucht sie in eine inaktive Bleisalzlösung und ermittelt nach einer bestimmten Zeit deren *ThB*-Gehalt. Wir stellten uns nun die folgende Frage: Wie gestaltet sich der kinetische Austausch, wenn man Metalle in disperser Form anwendet? Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zunächst den kinetischen Austausch zwischen kolloidem Blei und Bleiionen untersucht und mit dem Austausch verglichen, der zwischen massivem Blei und Bleiionen stattfindet.

A. Austausch zwischen massivem Blei und Bleiionen.

1. Aktive Bleifolie, inaktive Bleiionen. Eine aktive Folie erhält man durch Schmelzen des mit *ThB* indicierten Bleies im Leuchtgasstrom. Man saugt das geschmolzene Blei in eine Glasröhre auf. Das auf diese Art oxydfrei gewonnene Blei wird ausgewalzt und sofort verwendet. Wir haben eine Bleifolie von 10·5 cm² Oberfläche in einem Glasgefäss untergebracht, das 10 cm³ 0·006 mol. Bleichloridlösung enthielt. Durch die Lösung wurde 10 Minuten lang Stickstoff eingeleitet und die Röhre danach abgeschmolzen. Nach einstündigem Schütteln haben wir die Aktivität der eingedampften Lösung bestimmt. Da wir vorher festgestellt hatten, dass 1 mg der Bleifolie eine γ-Aktivität von 0·265 relativen Einheiten aufweist, folgt aus der Aktivität des Blei-

1) G. v. Hevesy, Physikal. Ztschr. **16**, 52. 1915.

chlorids (0·410), dass 1·55 mg Blei, die früher in der Folie vorhanden waren, jetzt in der Form von Bleiionen vorliegen. Auf 1 cm^2 der Folienfläche berechnet beträgt demnach der Austausch 0·15 mg Blei. Ein Versuch, bei welchem die β-Strahlen gemessen wurden, ergab für die pro Quadratzentimeter ausgetauschte Bleimenge 0·13 mg. Die β-Messungen liefern wesentlich grössere Aktivitäten, infolge der grösseren Absorbierbarkeit der β-Strahlen sind jedoch die Aussagen der γ-Messungen einwandfreier. Um stärkere γ-Aktivitäten zu erhalten, verfuhren wir folgendermassen: Eine Platinfolie wurde galvanisch mit einer sehr dünnen Schicht von indiciertem Blei überzogen. Das Ergebnis war ein Austausch von 0·15 mg pro Quadratzentimeter in einer Stunde. Dieser Bleimenge entsprechen rund 1000 Atomdicken, der Austausch an der Oberfläche des Metalls erstreckt sich demnach, wie bereits früher festgestellt[1]), auf eine grosse Reihe von Atomschichten.

Die Untersuchung des Bleiaustauschs aus einer Nitratlösung führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Bei der Abscheidung aus alkalischer Plumbitlösung ($^1/_2$ norm. $NaOH$) wird eine etwa halb so grosse Austauschgeschwindigkeit festgestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Austauschgeschwindigkeit zu, sie erreicht bei 100° das Doppelte des bei 18° festgestellten Wertes. Der Platzwechsel zwischen den Ionen der Lösung und den Atomen des Metalls schreitet mit zunehmender Zeit stets fort. Verhalten sich die Versuchszeiten in Minuten wie 1:35:900, so beträgt das Verhältnis der abgeschiedenen Bleimengen 1:6·4:22·4. Untersucht man die „Bleiabscheidung" auf einer frisch gewalzten Bleifolie (Blei „Kahlbaum") unmittelbar, dann auf einer Bleifolie, die erst 5 Stunden lang in einer inaktiven Bleisalzlösung gestanden hatte, so findet man dasselbe Ergebnis.

Dass beim geschilderten Platzwechsel nicht nur die oberste Atomschicht in Mitleidenschaft gezogen wird, sondern dass dieser sich auf eine grosse Reihe von Atomschichten erstreckt, lässt sich kaum anders verstehen, als dass das Metall an besonders reaktionsfähigen Stellen in Lösung geht, während sich die äquivalente Metallmenge an anderen Stellen ausscheidet. Es ist schwierig zu entscheiden, wie weit bei der Ausbildung dieser Lokalströme[2]) die Korrosion des Metalls durch den Elektrolyten eine Rolle spielt. Solche Korrosionen sind von Thiele[3])

[1]) G. v. Hevesy, loc. cit. [2]) Vgl. W. Palmaer, Korrosion und Metallschutz **2**, 1. 1926. [3]) A. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 1052. 1920. **54**, 2755. 1921. Vgl. auch J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. Belg. (3) **11**, 424. 1894.

ausführlich untersucht worden. Er fand, dass in der HELLERschen Lösung (Bleinitrat und Essigsäure) Blei nach längerer Zeit so stark angegriffen wird, dass es zur Bildung des autogenen Bleibaumes kommt. Die Vorbedingung dieser Korrosion ist die Ausbildung einer Deckschicht aus basischem Bleisalz, die dann die Ausbildung eines lokalen Konzentrationselements ermöglicht. In Chloridlösungen wird nach THIELE keine Korrosion des Bleies hervorgerufen. Da wir kein wesentlich anderes Verhalten der Platzwechselvorgänge in Chlorid- und Nitratlösungen finden, so dürfte der Schluss erlaubt sein, dass die von THIELE untersuchte Korrosion des Bleies durch den Elektrolyten keine Vorbedingung der beobachteten Austauschvorgänge ist.

2. Inaktive Bleifolie, aktive Bleiionen. Aus 10 cm^3 0·006 mol. Bleichloridlösung wurden auf einer Bleifolie von 2 cm^2 Oberfläche in einer Stunde 0·36 mg Blei abgeschieden. Der Austausch pro Quadratzentimeter betrug demnach 0·18 mg, also nur etwas mehr als im Falle des Gegenversuchs (0·15 mg). Es handelt sich demnach im wesentlichen um einen gegenseitigen Austauschvorgang und nicht um eine einseitige Adsorption.

Analytisches: Im Laufe dieser Untersuchung standen wir wiederholt vor der Aufgabe, dasselbe Element (z. B. Blei) nebeneinander in Ionenform und in disperser Form rasch zu bestimmen. Wir fanden, dass die gewünschte Bestimmung am bequemsten so durchgeführt wird, dass man die Ionen des Bleies auf einem Zinkstab abscheidet, während das in disperser Form vorhandene Blei nicht abgeschieden wird. Auch die Ionen des Silbers und Kupfers haben wir auf diese Weise vom dispersen Material getrennt. In anderen Fällen bedienten wir uns der Ultrafiltration. Während sich aus wässeriger Lösung das nicht kolloid gelöste Blei auf Zink sehr rasch abscheidet, erfolgt die Abscheidung aus alkoholischer Lösung beträchtlich langsamer. Aus diesem Grunde haben wir beim Arbeiten in äthyl-alkoholischer Lösung die Ultrafiltration (Cellafilter fein) häufig der Zinkmethode vorgezogen.

B. Austausch zwischen Bleisol und Bleiionen.

Bei der Darstellung von Bleisolen ist es schwierig zu verhindern, dass die Oberfläche der Teilchen sich oxydiert. Man erhält nach dem Verfahren von TELKES[1]) zwar ein schwarzes Sol, das beim Stehen an

[1]) M. TELKES, J. Amer. Chem. Soc. 44, 1283. 1927.

der Luft in kurzer Zeit grau und vor dem Ausflocken weisslich gefärbt wird. Doch muss es als fraglich bezeichnet werden, ob die Oberfläche der schwarzen Solteilchen oxydfrei ist. Wir haben deshalb in den meisten Fällen Bleisole in Äthylalkohol untersucht. Die Sole wurden durch Zerstäuben in auf etwa —70° gekühltem absolutem Alkohol[1]) erzeugt. Auch hier wurde der Austausch sowohl zwischen dem inaktiven Sol und den aktiven Ionen wie zwischen aktivem Sol und inaktiven Ionen verfolgt. Die Ionen wurden in Form von Bleinitrat in 96%igem Alkohol zugesetzt. Infolge der weitgehenden Schwerlöslichkeit von Bleisalzen in absolutem Alkohol kam dieses Lösungsmittel nicht in Betracht.

1. Sol inaktiv, Ionen aktiv. Zu 20 cm³ einer aktiven Bleinitratlösung mit 0·015 g Bleigehalt wurden hinzugefügt: *α*) 10 cm³ Alkohol, *β*) 9 cm³ Alkohol + 1 cm³ Bleisol mit 0·00094 g Blei, *γ*) 5 cm³ Alkohol + 5 cm³ Bleisol mit 0·0047 g Blei, *δ*) 10 cm³ Bleisol mit 0·0094 g Blei. Nach 30 Minuten wurden die Bleiionen aus der Lösung durch einen Zinkstab entfernt und die Aktivität des Rückstands nach Eindampfen der Lösung bestimmt. Im Falle *α*) blieb nach Behandeln mit dem Zinkstab keine Aktivität zurück; die Bleiionen wurden also quantitativ entfernt. In *β*) ergab die Aktivitätsbestimmung die Anwesenheit von 0·0038 g aktivem Blei an den Solteilchen. In *γ*) von 0·0129 g. In *δ*) von 0·0138 g. Es wurde demnach ein sehr beträchtlicher Anteil der Ionen vom Sol aufgenommen.

Zum selben Ergebnis führte der folgende Versuch: Zu 20 cm³ aktiver Bleinitratlösung mit 0·0064 g Bleigehalt wurden hinzugefügt: *α*) 10 cm³ Äthylalkohol, *β*) 9 cm³ Alkohol + 1 cm³ Bleisol mit 0·00038 g Blei, *γ*) 5 cm³ Alkohol + 5 cm³ Bleisol mit 0·0019 g Blei, *δ*) 10 cm³ Bleisol mit 0·0038 g Blei. Die Weiterbehandlung der Lösung erfolgte wie im vorangehenden Versuch. Die Aktivitätsbestimmung ergab die Anwesenheit folgender Bleimengen an den Solteilchen: *α*) 0, *β*) 0·0011 g, *γ*) 0·0031 g, *δ*) 0·0045 g.

2. Sol aktiv, Ionen inaktiv, Lösungsmittel Äthylalkohol. Zu 10 cm³ aktivem Bleisol mit 0·0167 g Blei wurden hinzugefügt: *α*) 20 cm³ Alkohol, *β*) 15 cm³ Alkohol + 5 cm³ alkoholische Bleinitratlösung mit 0·0035 g Blei, *γ*) 10 cm³ Alkohol + 10 cm³ Bleinitratlösung mit 0·0070 g Blei, *δ*) 20 cm³ Bleinitrat mit 0·014 g Blei. Das aktive

[1]) The Svedberg, Kolloidchemie, S. 30. Börjeson und Svedberg, Kolloid-Ztschr. **25**, 154. 1919.

Bleisol hatten wir vor dem Versuch von vorhandenen Bleiionen mit Hilfe einer Zinkfolie befreit. Nach 30 Minuten wurden die Bleiionen aus der Lösung mit einem Zinkstab entfernt und die Aktivität des Zinkstabs gemessen. Folgende aktive Bleimengen wurden festgestellt: α) 0, β) 0·0003 g, γ) 0·0022 g, δ) 0·0006 g. Die Zahl der Bleiatome, die aus dem Sol in die Lösung übergetreten sind, ist demnach um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die Zahl der Ionen, die vom Sol aus der Lösung aufgenommen worden sind (vgl. Versuch 1). Neben der kräftigen Adsorption wird der Austauschvorgang in den Hintergrund gedrängt. Die Frage, ob die adsorbierten aktiven Ionen als solche adsorbiert bleiben, oder aber sich mit der darunter liegenden inaktiven Bleischicht ins Gleichgewicht setzen, bleibt zunächst offen.

Während bei den Versuchen mit Bleifolien die Adsorption der Bleiionen an der Metallfläche neben dem Austauschvorgang nur eine untergeordnete Rolle gespielt hat, wird bei den Solteilchen das Vorliegen eines Austauschvorgangs durch eine starke Adsorption der Bleiionen verschleiert. Vermehrt man die Anzahl der Ionen oder vermindert man die Zahl der Solteilchen, so lässt sich die störende Wirkung der Adsorption vermindern.

Die geschilderte Verschiedenheit im Verhalten der Folienoberfläche und der Solteilchenoberfläche erklärt sich folgendermassen: Die Gesamtoberfläche der Solteilchen ist wesentlich (etwa 100- bis 1000mal) grösser als die der Folie, dadurch wird die Adsorption stark begünstigt. Diese Feststellung reicht jedoch nicht aus, denn die Zunahme der Gesamtoberfläche begünstigt auch die Geschwindigkeit des kinetischen Austauschs. Vielmehr ist für die obige Erscheinung die Tatsache verantwortlich, dass die Austauschgeschwindigkeit zwischen adsorbierten und in der Lösung befindlichen Ionen eine sehr geringe ist; dies geht aus dem folgenden Versuch hervor:

Wir setzten zu 10 cm³ aktiver äthylalkoholischer Bleinitratlösung mit 0·0059 g Bleigehalt, 8·6 cm³ Äthylalkohol + 1·4 cm³ Bleisol, die 0·0066 g Blei enthielten. Nach 15 Minuten erfolgte Ultrafiltration, das Filtrat enthielt noch 0·0039 g aktives Blei. In einem zweiten analog ausgeführten Versuch fügten wir vor der Ultrafiltration 10 cm³ einer inaktiven Bleinitratlösung mit 0·0019 g Blei hinzu und ultrafiltrierten nach weiteren 15 Minuten. Es fand sich jetzt im Filtrat 0·0038 g aktives Blei. Man sieht demnach, dass im Laufe von 15 Minuten praktisch kein kinetischer Austausch zwischen den an den Solteilchen

adsorbierten Ionen und denen der Lösung stattgefunden hat. Während ein rascher fortwährender Platzwechsel der Atome des Metalls und der Ionen der Lösung stattfindet, ist das zwischen den an den Solteilchen adsorbierten Ionen und den Ionen der Lösung nicht der Fall. PANETH und Mitarbeiter[1]) fanden bei ihren umfassenden Untersuchungen über die Platzwechselvorgänge an der Oberfläche von Bleisulfatpulver, wo es sich gleichfalls, wie im erst erwähnten Falle um einen Austausch zwischen Gitterbausteinen und Lösungsionen handelt, einen raschen Platzwechsel.

Austausch zwischen Bleiionen im Salzgitter und in der Lösung	Erfolgt sehr rasch	Erstreckt sich auf die oberste Atomschicht
Austausch zwischen Bleiatomen im Metallgitter und Bleiionen in der Lösung	Erfolgt sehr rasch	Erstreckt sich auf viele Atomschichten
Austausch zwischen an kolloidem Blei adsorbierten Bleiionen und Bleiionen in der Lösung	Erfolgt sehr langsam	

Der Austausch als elektrochemischer Vorgang.

Man kann den Austausch zwischen den Atomen des metallischen Bleies und den Bleiionen formal so auffassen, wie wenn es sich um einen Austausch zwischen einem Metall und den Ionen eines ganz wenig edleren Metalls handelte. Der Vorgang wird leichter verständlich, wenn wir die Bleiabscheidung auf Blei mit der Abscheidung von Blei auf dem unedleren Cadmium vergleichen. Die erstgenannte Abscheidung können wir in erster Annäherung als einen Vorgang betrachten, bei dem keine Entropieänderung stattfindet, sondern eine Vermengung der „bezeichneten" Blei- (d. h. *ThB*-)Atome und der übrigen Bleiatome. Da die Diffusion in festem Blei unmessbar langsam erfolgt, spielt sich diese Vermengung praktisch nur auf der Oberfläche der Bleiplatte ab. Der Austauschvorgang wird durch die Änderung der Gesamtkonzentration der Bleiionen der Lösung wesentlich beeinflusst. Die auf die Elektrode aufprallenden *ThB*-Ionen werden entladen und es gehen Bleiatome und bereits früher abgeschiedene *ThB*-Atome in Lösung. Setzen wir viele Bleiionen der Lösung zu, so schaffen wir den *ThB*-Ionen, die ja stets in unvergleichbar geringerer Zahl vorhanden sind, mächtige Konkurrenten. Die Anzahl der austauschfähigen Bleiionen ist jetzt so gross, dass die beschränkte Blei-

[1]) F. PANETH und W. VORWERK, Z. physikal. Chem. **101**, 445. 1922. F. PANETH und W. THIMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1215. 1924.

oberfläche nicht ausreicht, um allen diesen Ionen eine Austauschmöglichkeit zu geben, und insbesondere werden die abgeschiedenen *ThB*-Atome einer stärkeren Rücklösung durch die aufprallenden Bleiionen ausgesetzt. Das Wesen des Vorgangs liegt ja eben darin, dass die aufprallenden *Pb* + *ThB*-Ionen lösend auf die *Pb* + *ThB*-Atome wirken.

Bei der Abscheidung von Blei auf Cadmium handelt es sich um einen Vorgang, der unter Entropiezunahme vor sich geht. Ein grosser Bruchteil der auffallenden Bleiionen wird entladen, während bei der Abscheidung von Blei auf Blei wohl nur wenige begünstigte Ionen entladen werden[1]) und — worauf es besonders ankommt — eine Rücklösung von abgeschiedenem Blei durch aufprallende *Cd*-Ionen kaum in Betracht kommt. Deshalb beeinflusst der Zusatz von grossen Bleimengen zur Lösung die prozentische Abscheidung von *ThB* auf Cadmium nur in einem unbedeutenden Ausmasse, wie das aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Aus einer an Salpetersäure $^{1}/_{50}$ norm. *ThB*-Lösung (ohne Zusatz von inaktivem Blei) schieden sich nach 2 Minuten pro Quadratzentimeter Cadmiumoberfläche 2·5% der vorhandenen *ThB*-Menge aus, aus einer an Bleinitrat $^{1}/_{10}$ norm., im übrigen gleich zusammengesetzten Lösung, schied sich nach derselben Zeit noch etwas mehr, nämlich 3% ab. Der Unterschied ist womöglich der rücklösenden Wirkung der Säure zuzuschreiben, die sich im Falle einer unendlich dünnen *ThB*-Schicht stärker geltend macht, als in dem einer massiven Bleischicht. Um die zuletzt erwähnte Bleimenge elektrolytisch in 2 Minuten abzuscheiden, ist eine Stromdichte von $^{1}/_{40}$ Amp./cm² erforderlich, um eine 100 mal geringere Menge abzuscheiden, wie das bei denselben Versuchsbedingungen bei der Abscheidung von Blei auf Blei der Fall ist, ein Hundertstel des obigen Wertes. Da die Differenz der Normalpotentiale von Blei und Cadmium 280 Millivolt beträgt, kann man rein fiktiv die Potentialdifferenz, die erforderlich ist, um die Abscheidung der obigen Bleimenge auf Blei zu ermöglichen, zu etwa 3 Millivolt schätzen[2]).

Die Einführung einer solchen fiktiven Potentialdifferenz zwischen einer Metallelektrode und einer normalen Bleisalzlösung steht nicht

[1]) Über den Austausch von Bleiionen mit den in Quecksilber gelösten Bleiatomen vgl. die ausführliche Untersuchung von J. GROH (Z. physikal. Chem. **128**, 449. 1927). [2]) Die Potentialdifferenzen, die zwischen bearbeiteten und unbearbeiteten Metallen beobachtet worden sind, betragen Bruchteile eines Millivolts (siehe G. TAMMANN, Metallographie, 3. Aufl., S. 156).

unbedingt im Widerspruch damit, dass der Austausch Pb/Pb^{++} ein Vorgang ist, der ohne Entropieänderung verläuft. Hat man eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, so kann ja auch eine Differenz angegeben werden zwischen dem durchschnittlichen Energiegehalt der Flüssigkeitsmoleküle und dem Energiegehalt derjenigen Moleküle, die die Flüssigkeit im kinetischen Austausch mit den Dampfmolekülen verlassen.

Scheidet sich Blei auf Cadmium aus, so erfolgt dieser Vorgang nicht durch die direkte Ersetzung von je einem Cadmiumatom durch je ein Bleiatom, sondern man bekommt eine inhomogene Deckschicht. Man versteht dann leicht, dass die Blei-„Abscheidung" auf Blei gleichfalls auf eine ähnliche Weise erfolgt, wodurch die „Abscheidung" von allerdings nur verhältnismässig geringen Bleimengen ermöglicht wird.

Wie bereits besprochen, wirkt die starke Adsorption an der Solteilchenoberfläche verschleiernd auf den Austauschvorgang. Während eine Verminderung der Adsorption aus prinzipiellen Gründen kaum möglich ist, lässt sich die Austauschgeschwindigkeit leicht dadurch vergrössern, dass man die Ionen nicht am eigenen Metall, sondern an der Oberfläche eines unedleren Metalls sich abscheiden lässt[1]).

C. Austausch zwischen massivem Kupfer und Silberionen.

a) 0·025 g Kupferspäne von insgesamt 0·42 cm² Oberfläche wurden mit 20 cm³ $^{1}/_{100}$ norm. Silbernitratlösung 2 Stunden lang geschüttelt; nach dieser Zeit waren keine Silberionen mehr in der Lösung nachzuweisen. In Lösung gingen 0·0084 g Kupfer. Der Austausch betrug demnach pro Quadratzentimeter Kupferfläche 0·022 g.

b) 0·025 g Kupferpulver von 3 cm² Oberfläche wurden mit 20 cm³ $^{1}/_{100}$ norm. Silbernitratlösung 3 Minuten lang geschüttelt. Hier genügte diese kurze Zeit, um ein vollständiges Entfernen der Silberionen aus der Lösung zu erreichen. Der Austausch betrug 0·007 g, demnach pro Quadratzentimeter gerechnet 0·0023 g.

---

[1]) Vollständig beherrscht die Adsorption den Vorgang, wenn es sich um die Abscheidung von Ionen auf einem edleren Metall handelt, wie etwa in dem von Tammann und Wilson (Z. anorgan. Chem. **173**, 137. 1928) untersuchten Fall der Abscheidung von Polonium auf dem edleren Gold, während diese Forscher auf Silber und allen unedleren Metallen einen Austauschvorgang feststellen konnten. Vgl. auch die Versuche von H. v. Euler über die Adsorption von Silberionen an Silberflächen (Z. anorgan. Chem. **168**, 263. 1927).

Bei den erwähnten Versuchen wurde die zugesetzte $AgNO_3$-Menge so gewählt, dass auf 2 Grammatome Kupfer 1 Grammatom Silber kommt. Demnach sollte der Austausch höchstens $^1/_2$ Grammatom Kupfer in Form von Cupriionen in Lösung senden, in den obigen Versuchen demnach 0·006 g. Da, wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, wesentlich grössere Kupfermengen in Lösung gingen, müssen wir schliessen, dass ein Teil des Kupfers (mindestens ein Drittel) zunächst als Cuproion in Lösung ging und sekundär zu Cupriion oxydiert wurde. Dass in der Lösung Cuproionen vorhanden sind, lässt sich übrigens auch direkt nachweisen durch deren reduzierende Wirkung auf Kaliumpermanganat.

Dass beim Austauschvorgang ein sehr bedeutender Teil des Kupfers als Cuproion in Lösung geht, erklärt sich vermutlich folgendermassen: Die Abscheidung von Silber und die korrespondierende Bildung von Kupferionen erfolgt ausserordentlich rasch und der Vorgang lässt sich in Parallele setzen mit der Auflösung einer mit sehr hoher Stromdichte belasteten Kupferanode. Für die Anzahl der an einer solchen Elektrode gebildeten Cuproionen ist nicht das Ruhepotential, das ja sehr zugunsten des Cupriions verschoben liegt, massgebend, sondern der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven; falls nun die Stromdichtepotentialkurve der Cuproionenbildung in nitrathaltiger Lösung wesentlich steiler verläuft, als die der Cupriionenbildung, so lässt sich der obige Befund erklären.

D. Austausch zwischen Kupfersol und Silberionen.

Zu 10 cm³ Kupfersol mit 0·0089 g Kupfergehalt und einer Gesamtteilchenoberfläche von 200 cm² wurden 7 cm³ einer 0·01 norm. Silbernitratlösung gegeben. Eine sofortige Analyse ergab, dass kein Silber sich mehr in der Lösung befand. Es wurden Analysen sowohl nach der Zinkstabmethode ausgeführt (vgl. S. 273), wie nach rasch durchgeführter Ultrafiltration, und endlich durch Ausflocken des Sols durch Zusatz von Thallonitrat und Trennung durch Filtration. Von den drei Methoden ist die letztgenannte die rascheste, denn nach erfolgter Ausflockung, wobei eine wesentliche Verkleinerung der Oberfläche stattfindet, ist der Austausch nur noch ein geringer.

Die Untersuchung des Filtrats ergab die Gegenwart von 0·0014 g Kupfer. Im Falle eines quantitativen Austauschs nach der Gleichung

$$\frac{Cu}{2} + Ag^{+} = Ag + \frac{1}{2} Cu^{++}$$

sollte 0·0022 g Kupfer vorhanden sein, im Falle eines Austauschs gemäss der Gleichung

$$\frac{Cu}{2} + Ag^{+} = Ag + \frac{3}{4}\frac{Cu^{++}}{2} + \frac{1}{4}\frac{Cu^{+}}{2},$$

wie im Falle des Austauschs zwischen massivem Kupfer und Silberionen gefunden worden ist, sollten sogar 0·0029 g Kupfer im Filtrat vorhanden sein. Dass im Filtrat zu wenig Kupfer gefunden wird, ist dem zuzuschreiben, dass die Solteilchen Kupferionen adsorbieren. Andeutungen einer solchen Adsorption findet man bereits bei der Untersuchung des Austauschvorgangs zwischen feinem Kupferpulver und Silbernitrat (Versuch β). Das Austauschergebnis in den drei besprochenen Fällen zeigt folgende Zusammenstellung:

System	Kupfer-oberfläche pro Gramm *Cu*	Von 1 g Kupfer sind als Ionen in Lösung gegangen
Kupferspäne	17 cm²	0·34 g *Cu*
Kupferpulver	120 cm²	0·28 g *Cu*
Kupfersol	22000 cm²	0·16 g *Cu*

Für die Kupferionenzahl, die 1 cm² Solteilchenfläche adsorbiert, ergibt sich 10^{15}; da an 1 cm² Kupferfläche $2 \cdot 10^{15}$ Atome vorhanden sind, folgt, dass je ein Atom der Solteilchenfläche ungefähr je ein Ion adsorbiert. Die Adsorption der Kupferionen erfolgt wahrscheinlich an der versilberten Teilchenoberfläche.

Zusammenfassung.

Beim Verfolgen des kinetischen Austauschs zwischen den Atomen einer Bleifolie und den Bleiionen einer Lösung lässt sich ein auf viele Atomschichten sich erstreckender reversibler Austausch nachweisen. Bei der Ausführung der Versuche wählt man einmal radioaktive Bleiionen, das andere Mal eine radioaktive Bleifolie.

Führt man analoge Versuche mit Bleisolen aus, so zeigt sich keine Reversibilität. Neben dem kinetischen Austausch tritt jetzt eine sehr bedeutende Adsorption von Bleiionen an den Solteilchen auf. Die Deutung dieser Feststellung führt zur Annahme, dass die Platzwechselgeschwindigkeit zwischen an Solteilchen adsorbierten Ionen

und den Ionen der Lösung ein sehr langsam verlaufender Vorgang ist. Diese Vermutung wird durch Verdrängungsversuche bestätigt.

Eine grössere Austauschgeschwindigkeit findet man im System Kupferatom—Silberion. Neben den grossen Austauscheffekten macht sich hier die Adsorption der Ionen an der metallischen Oberfläche weniger bemerkbar. Man findet, dass ein grosser Teil des Kupfers als einwertiges Ion in Lösung geht, und dass auf je ein Atom der Oberfläche etwa je ein adsorbiertes Ion fällt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

Freiburg i. Br., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über das Raumgitter der trigonalen Modifikation des Acetamids.

Von

O. Hassel und N. Luzanski.

(Eingegangen am 3. 4. 29.)

Acetamid kristallisiert trigonal in der Raumgruppe C_{3v}^{6}. Das Elementarrhomboeder hat den Kantenwinkel 91° 17′ und die Kantenlänge $r = 8{\cdot}05$ Å. Der Inhalt des Rhomboeders beträgt 6 CH_3CONH_2, während die Leitzähligkeit nach Weissenberg 2 beträgt, so dass das berechnete Molekulargewicht also 3 CH_3CONH_2 umfasst. Es liegt somit Polymerisation im Sinne Weissenbergs vor.

Schon vor einigen Jahren hat der eine von uns die Untersuchung des trigonal kristallisierenden Acetamids angefangen, um die Weissenbergschen Assoziationskriterien auch an dieser Substanz zu prüfen[1]). Die Ergebnisse der Röntgenanalyse liessen sich aber nicht in plausibler Weise mit der von E. Kahrs[2]) angegebenen ditrigonal-skalenoedrischen Kristallklasse in Einklang bringen, und erst nachdem der Nachweis von Piezoelektrizität W. Schneider[3]) geglückt war, haben wir die Untersuchung zum Abschluss bringen können.

Die zur Untersuchung kommenden Kristalle wurden durch Umkristallisieren des käuflichen Präparats aus Äthylacetat gewonnen, indem eine bei 50° gesättigte Lösung innerhalb 2 Wochen auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wurde. Nur eine kleine Anzahl dieser Kristalle zeigte gut ausgebildete Rhomboederflächen. Bei vorsichtigem Arbeiten liess sich das Zerfliessen an der Luft genügend lange verhindern, um die Röntgenaufnahmen ohne irgendeine Einbettung der Kristalle zu ermöglichen.

Eine Aufnahme um die Nadelachse im Weissenbergschen Röntgengoniometer zeigte trigonale Symmetrie an, weitere Drehaufnahmen stellte die Flächenzentrierung des Wachstumsrhomboeders fest. Falls der Rhomboederwinkel dieses Rhomboeders zu 110° 4′ angenommen wird, folgt dann für das einfach primitive Elementarrhomboeder der Winkel 91° 17′; auf dieses letztere beziehen sich alle folgenden Indizierungen. Die Schichtlinienvermessungen nebst den daraus gewonnenen Identitätsperioden sind in der Tabelle 1 zusammen-

---

1) Vgl. O. Hassel u. H. Mark, Z. physikal. Chem. **111**, 357. 1924. 2) E. Kahrs, Z. Kristallogr. **40**, 476. 1905. Bodewig, Z. Kristallogr. **5**, 554. 1881. 3) W. Schneider, Z. Physik **51**, 263. 1928.

gestellt, in der Tabelle 2 sind die Indizierungen der Drehdiagramme in der gewohnten Weise wiedergegeben. Die quadratische Form für Fe-K-Strahlung lautet (r ist die Kante des Rhomboeders)[1]):

$$r^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{\cdot}9322\,(h^2 + k^2 + l^2) + 0{\cdot}0422\,(hk + kl + lh).$$

Tabelle 1. Drehdiagramm um $[1\bar{1}0]$.

n	$2e$ in cm	cotg μ	cos μ	$J_{[1\bar{1}0]}$ im Mittel
1	0·98	0·171	0·168	
2	2·04	0.356	0·335	11·49 Å
3	3·36	0·586	0·506	
4	5·22	0·911	0·673	

Drehdiagramm um [111].

n	$2e$ in cm	cotg μ	cos μ	$J_{[111]}$ im Mittel
1	0·82	0·143	0·142	
2	1·71	0·298	0·286	13·55 Å
3	2·72	0·477	0·429	
4	4·01	0·700	0·573	

Tabelle 2.

Kameradurchmesser = 5·73 cm. $FeK\alpha$ = 1·934 Å. Exponiert 6 Stunden. Spannung = 35 Kilovolt. Stromstärke = 10 Milliamp.

$2d$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizes	Intensität
Drehaufnahme um die kleine Flächendiagonale $[1\bar{1}0]$. a) Äquator. Schichtlinienbedingung $h - k = 0$.						
2·77	13° 51′	0·239	0·240	13° 54′	2 0 0	schw.
3·50	17° 31′	0·301	0·300	17° 26′	1 1 2	st.
			0·291	16° 55′	$\bar{2}$ 1 1	st.
4·05	20° 15′	0·346	0·344	20° 06′	2 2 0	schw.
4·92	24° 36′	0·416	0·413	24° 23′	2 2 $\bar{2}$	mst.
5·78	28° 54′	0·483	0·480	28° 43′	4 0 0	schw.
6·24	31° 12′	0·518	0·515	31° 01′	3 3 0	schw.
7·00	35° 00′	0·574	0·575	35° 08′	3 3 2	schw.
9·3	46° 30′	0·725	0·721	46° 07′	4 4 $\bar{2}$	schw.
10·5	52° 30′	0·793	0·789	52° 03′	2 2 $\bar{6}$	mst.
12·2	61° 15′	0·875	0·873	60° 46′	3 3 $\bar{6}$	mst.

[1]) Für r ist hier der Wert 8·04 benutzt worden.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2d$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizes	Intensität
b) Erste Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h-k=\pm 1$.						
1·7	9° 45′	0·169	0·171	9° 40′	$10\bar{1}$	st.
3·04	15° 55′	0·274	0·271	15° 43′	210	s.st.
4·46	22° 43′	0·386	0·382	22° 29′	103	mst.
5·29	26° 46′	0·450	0·450	26° 45′	$32\bar{1}$	mst.
5·94	29° 57′	0·499	0·498	29° 52′	104	schw.
6·86	34° 28′	0·566	0·566	34° 12′	214	mst.
8·15	40° 49′	0·654	0·652	40° 39′	$21\bar{5}$	s.schw.
9·47	47° 12′	0·734	0·733	47° 10′	106	schw.
10·00	49° 56′	0·765	0·762	49° 40′	$43\bar{4}$	schw.
10·86	53° 52′	0·808	0·807	53° 46′	$54\bar{2}$	schw.
c) Zweite Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h-k=\pm 2$.						
2·05	14° 02′	0·243	0·240	13° 54′	200	mst.
2·42	15° 23′	0·265	0·266	15° 26′	$20\bar{1}$	s.st.
2·58	15° 59′	0.275	0·271	15° 43′	201	st.
3·5	19° 45′	0·338	0·336	19° 38′	$20\bar{2}$	st.
4·2	22° 47′	0·387	0·382	22° 29′	310	mst.
5·01	26° 25′	0·445	0·444	26° 22′	$31\bar{2}$	schw.
6·7	34° 12′	0·562	0·559	33° 58′	421	mst.
7·44	37° 40′	0·611	0·606	37° 16′	$31\bar{4}$	schw.
8·24	41° 26′	0·662	0·660	41° 17′	423	schw.
9·3	46° 25′	0·724	0·723	46° 16′	$53\bar{1}$	schw.
10·0	49° 43′	0·763	0·765	49° 53′	206	schw.
12·64	62°	0·883	0·880	61° 36′	207	schw.
13·55	66° 07′	0·914	0·914	66° 02′	$53\bar{5} = 31\bar{7}$	schw.
d) Dritte Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h-k=\pm 3$.						
1·63	17° 03′	0·293	0·293	17° 03′	$\bar{1}21$	s.st.
3·5	22° 31′	0·383	0·382	22° 29′	301	st.
4·5	26° 13′	0·442	0·438	25° 57′	302	mst.
6·3	33° 28′	0·552	0·547	33° 09′	$41\bar{2}$	st
8·15	41° 21′	0·661	0·666	41° 47′	521	schw.
e) Vierte Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h-k=\pm 4$.						
1·5	22° 13′	0·378	0·377	22° 10′	$3\bar{1}0$	m.st.
2·73	24° 28′	0·414	0·413	24° 23′	$\bar{2}22$	m.st.
3·64	26° 45′	0·450	0·450	26° 45′	$\bar{1}32$	schw.
4·45	29° 06′	0·486	0·481	28° 43′	400	schw.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2d$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizes	Intensität
			Drehaufnahme um die Raumdiagonale [111].			
			a) Äquator. Schichtlinienbedingung $h+k+l=0$.			
1·96	9° 48′	0·170	0·168	9° 40′	$1\bar{1}0$	st.
3·43	17° 09′	0·295	0·291	16° 55′	$2\bar{1}\bar{1}$	st.
3·97	19° 51′	0·340	0·336	19° 38′	$2\bar{2}0$	st.
5·32	26° 36′	0·448	0·444	26° 23′	$3\bar{2}\bar{1}$	st.
6·1	30° 30′	0·508	0·504	30° 15′	$3\bar{3}0$	s.schw.
7·19	35° 57′	0·587	0·582	35° 34′	$22\bar{4}$	schw.
7·52	37° 36′	0·610	0·606	37° 16′	$4\bar{3}\bar{1}$	st.
8·51	42° 33′	0·676	0·672	42° 12′	$4\bar{4}0$	m.st.
9·47	47° 21′	0·736	0·732	47° 03′	$5\bar{3}\bar{2}$	schw.
10·14	50° 42′	0·774	0·770	50° 19′	$5\bar{4}\bar{1}$	schw.
12·22	61° 06′	0·876	0·873	60° 46′	$33\bar{6}$	st.
12·6	63°	0·891	0·889	62° 42′	$24\bar{6}$	mst.
			b) Erste Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h+k+l=\pm 1$.			
3·02	15° 35′	0·269	0·266	15° 26′	$20\bar{1}$	mst.
4·15	21° 05′	0·360	0·357	20° 54′	$21\bar{2}$	mst.
5·08	25° 38′	0·433	0·429	25° 23′	$30\bar{2}$	mst.
6·26	31° 27′	0·522	0·518	31° 12′	$13\bar{3}$	schw.
7·33	36° 44′	0·598	0·594	36° 27′	$40\bar{3}$	schw.
8·0	40° 15′	0·646	0·640	39° 46′	$32\bar{4}$	schw.
8·67	43° 22′	0·691	0·682	43° 02′	$41\bar{4}=\bar{2}\bar{2}5$	schw.
10·01	50° 00′	0·766	0·768	50° 08′	$50\bar{4}$	s.schw.
10·66	53° 13′	0·804	0·797	52° 50′	$24\bar{5}$	mst.
11·35	56° 38′	0·835	0·831	56° 15′	$32\bar{6}$	s.schw.
12·1	60° 11′	0·868	0·865	59° 51′	$14\bar{6}$	s.schw.
13·7	68° 12′	0·928	0·928	68° 04′	$34\bar{6}=6\bar{5}0$	mst.
			c) Zweite Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h+k+l=\pm 2$.			
2·32	14° 08′	0·244	0·240	13° 54′	200	mst.
3·05	17° 11′	0·295	0·293	17° 03′	$21\bar{1}$	mst.
4·21	22° 21′	0·380	0·379	22° 16′	$3\bar{1}0$	st.
4·7	24° 36′	0·416	0·413	24° 23′	$22\bar{2}$	st.
5·14	26° 39′	0·448	0·446	26° 28′	$3\bar{2}1$	schw.
6·00	30° 41′	0·510	0·505	30° 18′	$4\bar{1}\bar{1}$	schw.
6·38	32° 29′	0·540	0·532	32° 10′	$4\bar{2}0$	schw.
6·75	34° 15′	0·563	0·562	34° 11′	$3\bar{3}2$	schw.
7·45	37° 18′	0·606	0·607	37° 21′	$4\bar{3}1$	s.schw.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$2d$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizes	Intensität
8·18	41° 05′	0·657	0·651	40° 39′	$\bar{5}\,2\,1$	schw.
8·86	44° 20′	0·699	0·693	43° 54′	$3\,3\,\bar{4} = 5\,\bar{3}\,0$	schw.
10·21	50° 48′	0·775	0·770	50° 24′	$5\,\bar{4}\,1$	s.schw.
10·55	52° 25′	0·793	0·789	52° 03′	$2\,2\,\bar{6}$	mst.
11·62	57° 31′	0·844	0·841	57° 11′	$4\,3\,\bar{5}$	s.schw.
12·0	59° 19′	0·860	0·857	58° 59′	$6\,0\,\bar{4}$	s.schw.
12·39	61° 09′	0·876	0·873	60° 51′	$5\,2\,\bar{5}$	s.schw.
d) Dritte Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h+k+l=\pm 3$.						
1·94	15° 50′	0·273	0·271	15° 43′	$1\,2\,0$	s.st.
4·17	23° 46′	0·403	0·398	23° 26′	$3\,\bar{1}\,1$	schw.
5·59	29° 47′	0·497	0·493	29° 31′	$4\,\bar{1}\,0 = 3\,2\,\bar{2}$	mst.
6·44	33° 31′	0·552	0·547	33° 09′	$4\,1\,\bar{2}$	st.
7·95	40° 16′	0·646	0·642	39° 56′	$5\,0\,\bar{2} = 2\,4\,\bar{3}$	schw.
9·05	45° 14′	0·710	0·705	44° 48′	$5\,1\,\bar{3}$	schw.
10·12	50° 04′	0·767	0·762	49° 40′	$4\,3\,\bar{4} = 6\,\bar{2}\,\bar{1}$	st.
10·85	53° 20′	0·802	0·799	52° 59′	$2\,5\,\bar{4} = 6\,0\,\bar{3}$	s.schw.
13·9	66° 30′	0·917	0·914	66° 02′	$5\,3\,\bar{5}$	mst.
e) Vierte Schichtlinie. Schichtlinienbedingung $h+k+l=\pm 4$.						
2·2	20° 17′	0·347	0·344	20° 06′	$2\,2\,0$	mst.
3·11	22° 44′	0·386	0·383	22° 29′	$1\,3\,0$	st.
4·42	27° 01′	0·454	0·450	26° 45′	$2\,3\,\bar{1}$	schw.
4·99	29° 05′	0·486	0·481	28° 43′	$4\,0\,0$	mst.
6·43	34° 36′	0·568	0·562	34° 10′	$3\,3\,\bar{2}$	schw.
6·8	36° 04′	0·589	0·586	35° 53′	$2\,4\,\bar{2}$	schw.
8·1	41° 19′	0·660	0·655	40° 53′	$1\,5\,\bar{2}$	schw.
8·9	44° 36′	0·702	0·696	44° 07′	$4\,3\,\bar{3}$	schw.
10·1	49° 30′	0·760	0·755	48° 59′	$6\,0\,\bar{2}$	schw.
11·3	54° 20′	0·812	0·809	53° 58′	$1\,6\,\bar{3}$	schw.
11·75	56° 07′	0·830	0·826	55° 41′	$4\,4\,\bar{4}$	schw.
12·2	57° 52′	0·847	0·843	57° 26′	$3\,5\,\bar{4}$	schw.
13·15	61° 27′	0·878	0·876	61° 07′	$2\,1\,\bar{7}$	s.schw.
13·7	63° 25′	0·894	0·892	63° 04′	$2\,6\,\bar{4}$	s.schw.
14·2	65° 07′	0·907	0·907	65° 08′	$3\,0\,\bar{7}$	s.schw.

Ausser den hier wiedergegebenen Drehdiagrammen wurden auch solche um [1 0 0] und um die Rhomboederkante des Wachstumsrhomboeders aufgenommen und die Identitätsperioden dieser Richtungen nachkontrolliert.

Mit dem Wert $r = 8{\cdot}05$ (siehe weiter unten) und $\alpha = 91° 17'$ folgt für die Zahl n der Moleküle im Elementarkörper, indem die Dichte gleich 1·139 gesetzt wird[1]):

$$n = \frac{520{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}139}{59{\cdot}05 \cdot 1{\cdot}649} = 6{\cdot}09 \backsim 6.$$

Auffallend ist in den Diagrammen die gesetzmässige Auslöschung von Interferenzen $(h\,h\,l)$, sofern $2h + l$ ungerade ist. Diese Auslöschung würde in der Kristallklasse D_{3d} auf die Raumgruppe D_{3d}^6 führen, die wiederum mit den chemisch möglichen Symmetrien des Moleküls (C_1 oder C_s) nicht in Einklang zu bringen ist.

Als aber die Piezoelektrizität der Kristalle nachgewiesen war und somit statt D_{3d} die Klassen D_3, C_{3v} und C_3 einzig in Betracht kommen, lässt sich eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe und die Festlegung der Symmetrie der Molekeln folgendermassen durchführen.

Die röntgenographisch sichergestellte rhomboedrische Translationsgruppe ist in den drei zur Diskussion stehenden Kristallklassen mit folgenden Raumgruppen verträglich:

$$D_3^7,\ C_{3v}^5,\ C_{3v}^6 \text{ und } C_3^4.$$

Die Entscheidung zwischen ihnen lässt sich nicht ohne Berücksichtigung der aus der Statistik der Auslöschungen (siehe Tabelle 2) folgenden Regel, dass Reflexe $(h\,h\,l)$ mit $2h + l$ ungerade nicht auftreten, treffen. Da die Zahl der verzeichneten Reflexe ziemlich gross ist, und keine einzige Reflexion der eben genannten Art gefunden wurde, nehmen wir an, dass die Auslöschungen nicht alle „zufällig" sein können und damit kommt nur die Raumgruppe C_{3v}^6 in Betracht, indem sie allein diese Auslöschungen fordert. Da das Molekül des Acetamids unmöglich eine trigonale Drehachse besitzen kann, muss die Symmetrie C_1 sein und die Koordinatenwerte der Schwerpunkte der sechs gleichwertigen Molekeln sind:

$$xyz;\ zxy;\ yzx;$$
$$\tfrac{1}{2}+x,\ \tfrac{1}{2}+z,\ \tfrac{1}{2}+y;\ \tfrac{1}{2}+z,\ \tfrac{1}{2}+y,\ \tfrac{1}{2}+x;\ \tfrac{1}{2}+y,\ \tfrac{1}{2}+x,\ \tfrac{1}{2}+z.$$

Die Zähligkeit der Leitpunktlage ist nach WEISSENBERG[2]) in C_{3v}^6 bezogen auf das Elementarrhomboeder 2; da die Zahl der Minimalformeln (hier C_2H_5NO) gleich 6 ist, wird das „berechnete Molekulargewicht" dreimal so gross, wie es durch die Minimalformel zum Aus-

[1]) E. KAHRS, loc. cit. [2]) K. WEISSENBERG, Z. physikal. Chem. **139**, 554. 1928.

druck gelangt. Das Acetamid ist also nach der WEISSENBERGschen Auffassung im Kristall als polymerisiert zu betrachten. Es dürfte in diesem Zusammenhange bemerkt werden, dass das Acetamid nach MELDRUM und TURNER[1]) in vielen organischen Lösungsmitteln (nicht aber im Wasser) assoziiert ist, im Dampf soll nach M. VOLMER auch Assoziation vorliegen.

Zum Schluss sei das Ergebnis einer genauen Vermessung des Äquators einer Aufnahme nach BRAGG (*Fe*-Strahlung) um [1 1 1] mitgeteilt. Der Kameraradius betrug dabei 5·877 cm und von sieben Vermessungen ergaben die fünf für die [1 $\bar{1}$ 0]-Periode den Wert 11·52 Å, während die zwei anderen 11·54 Å bzw. 11·51 Å ergaben, im Mittel folgt dafür der Wert 11·52 Å. Falls mit dem BODEWIGschen Achsenverhältnis $a:c = 1:0{\cdot}58865$ gerechnet wird, folgt für die Rhomboederkante $r = 8{\cdot}04$, während das von E. KAHRS angegebene Achsenverhältnis $a:c = 1:0{\cdot}59159$ $r = 8{\cdot}06$ liefert.

[1]) A. N. MELDRUM und W. E. S. TURNER, Proc. Chem. Soc. **23**, 165 usw.

Oslo, Chemisches Laboratorium der Universität.
März 1929.

Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff.

I. Das Verhalten gegen Äthylen.

Von

Alfons Klemenc und **Franz Patat.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 29.)

Eine glatte Hydrierung des Äthylens durch atomaren Wasserstoff (Resonanzmethode) liegt bei der totalen Lichteinwirkung einer *Hg*-Dampflampe nicht vor. Es bildet sich aus dem Äthylen Acetylen und Wasserstoff, die dann zu einem Polymerisationsprodukt führen. Dieses enthält noch Wasserstoff angelagert und addiert sehr stark Sauerstoff.

Das Bestreben, die Kenntnisse des Verhaltens von atomarem Wasserstoff zu vertiefen, ist sowohl vom theoretischen als praktischen Standpunkt von Bedeutung. Als das noch einfachste atomtheoretische Gebilde spielt Wasserstoff in der anorganischen Grossindustrie in zahlreichen katalytisch interessanten Prozessen eine hervorragende Rolle. Es ist deshalb verständlich, wenn gerade dem physikalisch-chemischen Verhalten des Wasserstoffs auf allen den vielen möglichen Reaktionswegen erhöhtes Interesse gewidmet wird.

Wir haben es unternommen, das Verhalten des elektrolytisch abgeschiedenen atomaren Wasserstoffs zu studieren, frei von den Einflüssen des Elektrodenmaterials, indem wir die Kathode in den Gasraum verlegten und nun das Verhalten der gelösten Stoffe in der Elektrolytflüssigkeit unter dem Einfluss des Elektronenstroms vom Gasraum her untersuchten[1]). Inwieweit man die Reaktion des atomaren Wasserstoffs gegen einen bestimmten Elektrolyten in diesem Falle in eindeutiger Reaktionsweise vor sich hat, kann wohl nur durch Vergleich entschieden werden, mit den Reaktionen desselben Elektrolyten mit atomarem Wasserstoff, der auf einem anderen Wege hergestellt worden ist.

Es war daher die Absicht, einmal den nach der Resonanzmethode hergestellten atomaren Wasserstoff[2]) mit anorganischen Stoffen zur

---

[1]) Klemenc, Z. physikal. Chem., Cohen-Festband **130**, 378. 1927. [2]) Cario und Franck, Z. Physik **11**, 162. 1922.

Reaktion zu bringen. Aus diesem Grunde wurde eine wirksame Vorrichtung zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff nach dieser Methode hergestellt. Bei der Prüfung der Vorrichtung an bereits bekannten Reaktionen zwischen Wasserstoff und anderen Stoffen sind wir aber auf Ergebnisse gestossen, die zum Teil von den vorliegenden Angaben in der Literatur abweichen und daher diese ergänzen sollen, andererseits eine Vermehrung der Kenntnisse über den entsprechenden Reaktionsmechanismus lieferten, so dass wir dieselben in einer etwas summarischen Weise hier mitteilen möchten.

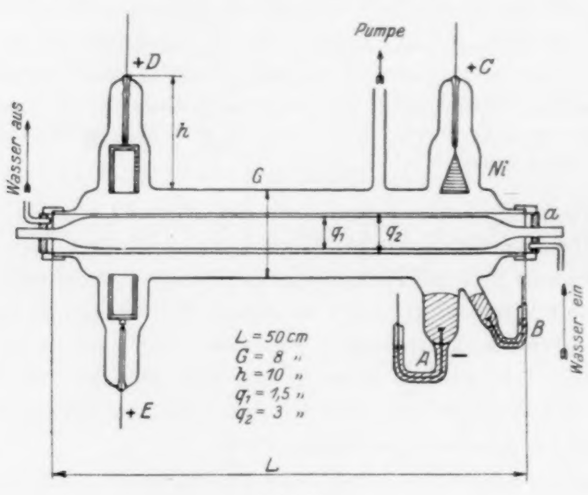


Fig. 1.

Der Apparat. Derselbe ist prinzipiell nach einem Vorschlag von H. S. Taylor[1]) konstruiert. Er besteht aus dem äusseren Lampengefäss *G* mit den Quecksilberelektroden *A* und *B* und den Reinnickelelektroden *C*, *D*, *E*. Diese sind an Drähten befestigt, welche in *G* vakuumdicht eingeschmolzen sind. Es sind dies Drähte, welche heute vielfach bei der Konstruktion von Gleichrichtern Verwendung finden. Sie sind im Apparat, soweit es möglich ist, durch Glasröhren bis zu den Elektroden geschützt, um eine Verschmierung des Quecksilbers möglichst zu vermindern. Ferner sind q_1 und q_2 zwei konzentrische Bergkristallröhren, durch die eine äussere fliesst Kühlwasser, dessen Temperatur am Ausfluss gemessen wurde, die innere Quarz-

[1]) H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 48, 2840. 1926.

röhre (Inhalt 72 cm³) ist das eigentliche Reaktionsgefäss, dessen eine Ende mit der Messbürette, das andere mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung gebracht werden konnte.

Der Bogen wird zum Brennen gebracht durch Anlegen einer 110-Volt-Spannung an *A* und *C* und Erzeugung einer Glimmentladung zwischen *A* und *B* mit Hilfe eines Induktors. Brennt hier der Bogen, so wird er durch Verlegung der Spannung auf *D* und *E* über die ganze Lampe ausgedehnt. Durch entsprechende Widerstände wird die Stromstärke reguliert. Der Bogen kann mit Stromstärken von etwa 6 bis 30 Amp. betrieben werden. Wir haben in den hier beschriebenen Versuchen durchweg mit 15 Amp. bei 30 Volt Spannung gearbeitet. Die ganze Vorrichtung befindet sich in einem grossen Wasserthermostaten, dessen Temperatur auf etwa 15° gehalten wird. Durch diese Anordnung und Kühlung des Quarzrohrsystems kann die Temperatur des Bogens niedrig gehalten werden.

Experimentelles.

Mit dem genannten Apparat kann Wasserstoff und Sauerstoff bei 15° zur Reaktion gebracht werden, und zwar erfolgt diese sehr rasch. Es ist stets ein Maximum der Geschwindigkeit typisch. Diese Beobachtung stimmt mit H. S. Taylor[1]) überein. Wir geben einen diesbezüglichen Versuch an, der zugleich auch ein ungefähres Mass für die Wirksamkeit unserer Vorrichtung an dieser einfachen Reaktion sein soll, die schon häufig unter diesen Bedingungen auch von anderen untersucht worden ist[2]).

Versuch Nr.	H_2	O_2	Abnahme in je 15 Minuten in mm *Hg*				Rest	Gesamtabnahme in mm
42	385	191	120	138	194	133	3	573

Alles auf 0° und 760 mm reduziert.

Versuche mit Äthylen.. Das für die folgenden Versuche notwendige Äthylen ist aus Alkohol und Phosphorsäure hergestellt. Das

[1]) H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2840. 1926. Z. physikal. Chem., Oxford-Band **120**, 184. 1926. Trans. Faraday Soc. **29**, 1140. 1925. [2]) Mitchell, Proc. Nat. Acad. Sciences Washington **11**, 458. 1925. Dickinson, Proc. Nat. Acad. Sciences Washington **10**, 409. 1924. Bonhoeffer und Loeb, Z. physikal. Chem. **119**, 474. 1926.

Gas wurde nach der Entwicklung wiederholt über Lauge und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen, dann verflüssigt und in einem grossen Quecksilbergasometer absieden gelassen.

Der Wasserstoff ist durch Elektrolyse einer konzentrierten Lauge hergestellt. Er wurde über erhitztes Platinasbest, Calciumchlorid und festes Kaliumhydroxyd geleitet, schliesslich ebenfalls im Quecksilbergasometer gesammelt.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich zuerst auf das Verhalten des Äthylens gegen atomaren Wasserstoff. TAYLOR, der als erster diese Reaktion unter prinzipiell gleichen Bedingungen untersucht hat, gibt an, dass sich dabei glatt Äthan bildet. Ebenso sprechen Versuche von OLSON und MEYERS[1]) dafür. Bei der Wiederholung der Versuche sind indessen Bedenken gegen das Vorhandensein eines solchen glatten Reaktionsverlaufs aufgetreten, und die eingehenderen Untersuchungen haben dann wirklich einen viel komplizierteren Reaktionsverlauf aufgezeigt, als er von H. S. TAYLOR angegeben wurde. Es hat genannter Forscher zwei Jahre nach der angegebenen Arbeit in einem Vortrag[2]) vielfach seine Ansichten über die Reaktion des Systems auf Grund noch nicht veröffentlichter Arbeiten wesentlich erweitert und soweit man sehen kann, stimmen sie nicht nur mit den neueren Versuchen in vorliegender Abhandlung genannter Autoren, sondern auch mit unseren Ergebnissen vielfach überein. Wir finden, dass die Hydrierung des Äthylens unter den Bedingungen der Experimente durch den atomaren Wasserstoff nur zu etwa ein Drittel der vorhandenen Menge erfolgt. Aber auch der weitere Verlauf der Reaktion ist nicht glatt. Aus den drei folgenden Versuchen Nr. 18, 20 und 21, in welchen die Druckabnahme pro 15 Minuten eingetragen ist, sieht man, dass die Reaktion ein Maximum der Geschwindigkeit, abhängig von dem Verhältnis $\frac{H_2}{C_2H_4}$ zu Beginn der Reaktion, besitzt.

Vers. Nr.	Anfangsdrucke		Druckabnahme in je 15 Minuten mm Hg									Gesamt-abnahme	Restgas $C_2H_6 + H_2$
	H_2	C_2H_4											
18	379	186	157	32	10	—	—	—	—	—	—	199	366
20	278	273	74	104	53	51	11	6	4	2	—	305	246
21	181	372	72	56	75	71	77	44	9	6	2	412	141

Alles auf 0°, 760 mm Hg reduziert.

[1]) OLSON und MEYERS, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 389. 1926. [2]) H. S. TAYLOR, Ind. Eng. Chem. **20**, 439. 1926.

Es muss dabei betont werden, dass die Versuche in unserer Anordnung ziemlich gut reproduzierbar sind, wenn vorher zwei bis drei gleiche Versuche vorausgegangen sind. Aus diesem Verhalten kann schon auf einen komplexeren Reaktionsverlauf geschlossen werden.

Um einen Einblick in das Reaktionsgetriebe zwischen atomarem Wasserstoff und Äthylen zu erhalten, wurde das Gasgemisch, gleiche Mengen Äthylen und Wasserstoff, für welche besonders glatte Äthanbildung zu erwarten ist, zu verschiedenen Zeitpunkten im Reaktionsablauf untersucht. Es zeigte sich, dass zu Beginn eines Versuchs grosse Mengen von Acetylen im Gasgemisch vorhanden sind, welche gegen Ende der Reaktion verschwinden.

Versuch Nr. 58. Zusammensetzung zu Beginn: H_2 28·4 cm³
C_2H_4 28·2 cm³.

Nach 15 Minuten das Restgas analysiert: Restgas 49·9 cm³, davon $\begin{cases} C_2H_2 & 2{\cdot}7 \text{ cm}^3 \\ C_2H_4 & 16{\cdot}0 \text{ cm}^3. \end{cases}$

Versuch Nr. 59. Zusammensetzung zu Beginn: H_2 31·2 cm³
C_2H_4 30·6 cm³.

Nach 45 Minuten das Restgas analysiert: Restgas 41·2 cm³, davon $\begin{cases} C_2H_2 & 1{\cdot}0 \text{ cm}^3 \\ C_2H_4 & 8{\cdot}6 \text{ cm}^3. \end{cases}$

Alles auf 0°, 760 mm reduziert.

Das Acetylen wurde durch eine ammoniakalische Cuprochloridlösung, die vorher mit Äthylen abgesättigt war, von dem Restgas getrennt.

Die Analyse eines bis zu Ende abgelaufenen Versuchs ergab:

Versuch Nr. 54. Zusammensetzung zu Beginn: C_2H 21·8 cm³
H_2 22·0 cm³.

Restgas 21·6 cm³, davon $\begin{cases} H_2 & 15{\cdot}1 \text{ cm}^3 \\ C_2H_6 & 6{\cdot}5 \text{ cm}^3. \end{cases}$

In diesem letzten Versuch wurde das Äthan mit flüssiger Luft ausgefroren und der Wasserstoff durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmt. Daneben fand sich ein flüssiges, schwerflüchtiges Polymerisationsprodukt vor, welches einen petroleumartigen Geruch besass. Acetylen konnte nur in allergeringsten Spuren nachgewiesen werden, Methan scheint nicht vorhanden gewesen zu sein. Aus diesen Versuchen sieht man jedenfalls, dass die Hydrierung des Äthylens durch Wasserstoffatome nach der Resonanzmethode hergestellt, nur sehr unvollkommen verläuft.

Die Versuche Nr. 58 und 59 zeigen uns weiter, dass auch durch den nach der Resonanzmethode hergestellten Wasserstoff Äthylen zu

Acetylen dehydriert werden könnte. Wasserstoff (atomar) nach der Methode von WOOD hergestellt, gibt mit Äthylen eine bestimmte Menge Acetylen, wie dies von v. WARTENBERG[1]) angegeben ist. BONHOEFFER und HARTECK[2]) finden, dass auch Pentan zu Acetylen abgebaut werden kann und es ist kaum zweifelhaft, dass sich ähnliche Dehydrierungen und Spaltungen unter dem Einfluss von atomarem Wasserstoff noch vielfach werden nachweisen lassen. Zu dieser Art Reaktionen gehört auch die von TAYLOR[3]) angedeutete Sprengung des Ammoniaks und Hydrazins durch angeregte *Hg*-Atome. Aus den gleichen Versuchen Nr. 58 und 59 und dem Versuch Nr. 54 aber folgt weiter, dass sich Acetylen nur intermediär bildet. Da am Schluss keines mehr vorhanden ist, muss auf eine nachträgliche Hydrierung oder Polymerisation (oder beides zugleich) geschlossen werden.

Es wäre indessen gefehlt anzunehmen, dass durch unsere Versuche eindeutig nachgewiesen wäre, Acetylen bilde sich durch Dehydrierung des Äthylens mit Hilfe des atomaren Wasserstoffs. Schon LANDAU[4]) berichtet, dass unter dem Einfluss des ultravioletten Lichts allein, Äthylen sich polymerisiert. Seine Versuchsanordnung war jedoch für ein grösseres Ausmass der Polymerisation sehr ungünstig (3·5 cm³ polymerisierten nach 134stündiger Bestrahlung).

Diese Polymerisation tritt nun auch bei unseren Versuchen ein, und ihr Ausmass wird durch folgende Zusammenstellung zweier Versuche ersichtlich gemacht.

Versuch Nr.	Anfangsdruck C_2H_4 mm	Abnahme in je 15 Minuten in mm *Hg*							Restgas ($C_2H_6 + H_2$) mm	
19	274	33	32	41	91	54	10	—	13	mit *Hg*
44	380	13	14	14	14	14	usw.	—		ohne *Hg*

In Versuch Nr. 19 sieht man, dass auch hier (ähnlich wie oben) die Polymerisationsgeschwindigkeit über ein Maximum der Geschwindigkeit geht. Aus dem Vergleich des Versuchs Nr. 19 mit Nr. 44 wird weiter die Tatsache zum Ausdruck gebracht, dass die Polymerisations-

[1]) v. WARTENBERG und G. SCHULTZE, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 1. 1929. [2]) K. F. BONHOEFFER und HARTECK, Z. physikal. Chem., HABER-Band, **139**, 64. 1928. [3]) H. S. TAYLOR, Ind. Eng. Chem. **20**, 441. 1928. [4]) LANDAU, C. r. **155**, 404. 1912.

geschwindigkeit durch die Anwesenheit von Quecksilber stark beschleunigt wird.

Als zu Versuch Nr. 44 nach 2 Stunden etwas Quecksilber in die Quarzröhre hineingedrückt wurde, verdoppelte sich sofort die Geschwindigkeit und lief trotz des nur noch vorhandenen niedrigen Äthylendruckes wieder deutlich über ein Maximum der Geschwindigkeit.

Es ist jedoch ganz klar, dass Versuch Nr. 44 nicht ganz „ohne *Hg*“ gelaufen ist, denn das Äthylen ist über Quecksilber abgemessen worden und der Verlauf der Druckabnahme ebenfalls.

Diese Polymerisation des Äthylens unter dem Einfluss des Lichts unserer *Hg*-Dampflampe verläuft über einen Zerfall des Äthylens zu Acetylen, welches dann wieder den abgespaltenen Wasserstoff aufnimmt und sich polymerisiert. *Hg* im Quarzrohr.

Versuch Nr. 57. Anfangsvolumen des C_2H_4: 46·8 cm³
Restgas: 42·6 cm³

C_2H_2: 3·9 cm³ C_2H_4: 34·8 cm³

Nach längerer Belichtungszeit jedoch nimmt die Acetylenmenge immer mehr ab. *Hg* im Quarzrohr.

Versuch Nr. 62. Anfangsvolumen des C_2H_4: 50·1 cm³
Restgas: 23·6 cm³

C_2H_2: (1·1) cm³ C_2H_4: 21·0 cm³

Am Schluss des Versuchs Nr. 19 war praktisch überhaupt kein Acetylen mehr nachweisbar. Die Beobachtung, dass aus Äthylen durch Belichtung Acetylen und Wasserstoff entsteht, ist scheinbar bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Hingegen wurde eine Polymerisation des Äthylens und Acetylens bei gleichen Bedingungen durch ultraviolettes Licht zuerst von Berthelot und Gaudechon[1]) beschrieben. Olson und Meyers[2]) finden bei der Bestrahlung von Äthylen zuerst eine Volumzunahme, die Erklärung dafür ist somit durch die nun erkannte Zersetzung des Äthylens zu Acetylen verständlich.

Dieser Zerfall des Äthylens zu Acetylen ist indessen nicht auf die Anwesenheit von Quecksilber gebunden. Da in unserer Apparatur

[1]) Berthelot und Gaudechon, C. r. **150**, 1169. 1910. [2]) Olson und Meyers, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 389. 1926.

ein *Hg*-freies Arbeiten nicht möglich ist, wurde ein über Paraffin aufbewahrtes Äthylen in einer neuen Quarzröhre, die noch sehr gut ausgeglüht wurde, mit unserer Lampe (durch Hineinlegen derselben in q_2) bestrahlt. In die Röhre selbst wurde etwas Cuprolösung nach Ilosvay eingesaugt. Sofort bei der Bestrahlung bildet sich ein dichter kirschroter Niederschlag, der also Acetylenbildung anzeigt.

Aus diesem folgt, dass die Dehydrierung des Äthylens in der gewählten Anordnung nicht notwendig durch Wasserstoffatome allein hervorgerufen zu werden braucht. Es drängt sich damit die Frage vor, ob denn überhaupt die beobachtete Dehydrierung des Äthylens mit den durch Resonanzstrahlung erzeugten Wasserstoffatomen in Zusammenhang steht. Man kann dies vorderhand als sehr wahrscheinlich ansehen. Es ist sicher anzunehmen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit des Acetylens unter dem Einfluss des Wasserstoffs ausser der Konzentration des Acetylens auch der von H_2 proportional sein wird. Es ist daher auffallend, dass in den Versuchen Nr. 58 und 59 bei einem im Vergleich zu Versuch Nr. 57[1], 10mal grösseren H_2-Überschuss, die Acetylenmenge noch sehr gross ist. Es kann dies kaum anders als durch eine wenigstens teilweise Dehydrierung des Äthylens verstanden werden.

Man sieht ferner, dass in der Äthylen-Wasserstoffmischung mit *Hg* unter dem Einfluss des *Hg*-Lichtbogens eine viel raschere Druckabnahme erfolgt (Versuch Nr. 18, 20 und 21), als wenn kein Wasserstoff vorhanden ist. Da die Hydrierung des Äthylens in der Mischung Äthylen-Wasserstoff eine nur untergeordnete Rolle spielt, ist dies daraus wohl ebenfalls zu schliessen, dass auch die Wasserstoffatome nach der Resonanzmethode erzeugt, die Fähigkeit besitzen, Äthylen zu dehydrieren.

Eine weitere wichtige Frage ist, ob sich Acetylen durch atomaren Wasserstoff unter unseren Bedingungen hydrieren lässt. Acetylen polymerisiert sich wohl unter Aufnahme von 1 Molekül Wasserstoff, aber es lässt sich aus diesen Versuchen bezüglich Hydrierung nichts aussagen[2]. Die Polymerisierbarkeit des Acetylens scheint auch bei der Einwirkung des atomaren Wasserstoffs, nach der Woodschen Methode hergestellt, einzutreten, wie dies aus Versuchen von Bonhoeffer und

[1]) Hier ist die H_2-Menge durch die Menge des gebildeten Acetylens (3·9 cm³) bestimmt. [2]) Hydrierungsversuche mit reinem Acetylen gewähren wegen der grossen Polymerisationsgeschwindigkeit desselben keine einfache Entscheidung.

Harteck[1]) an Acetylen abgeleitet werden kann, denn man erhielt auch hier unflüchtige Stoffe.

Noch eine andere interessante Erscheinung sei erwähnt. Aus der Tabelle (S. 292) sieht man, dass die Gesamtabnahme grösser ist, als der angewandten Äthylenmenge zu Beginn des Versuchs entspricht. Das Polymerisationsprodukt selbst nimmt bei der Bestrahlung keinen Wasserstoff mehr auf, wohl aber grosse Mengen von Sauerstoff; es verwandelt sich dabei in einen festen, campherartig riechenden Stoff[2]). Die zu grosse Volumabnahme ist vielleicht durch eine Anlagerung des atomaren Wasserstoffs an das Kondensationsprodukt zu erklären, so dass hier vielleicht ein fünfwertiger Kohlenstoff anzunehmen ist, eine Vermutung, welche wir mit aller Reserve ausgesprochen haben wollen. Dass so ein H-Anlagerungsprodukt dann sehr leicht mit Sauerstoff reagieren wird, ist wohl zu erwarten.

Wir wollen weiter ein Beispiel einer Reaktion erwähnen, welche zeigt, dass in unserer Lampenanordnung aus $C_2H_4 + H_2 + O_2 + Hg$ bei der Bestrahlung Alkohole entstehen.

Es wurde Äthylen und Sauerstoff von gleichem Druck mit vierfachem H_2-Druck bis zur Erreichung der Volumkonstanz der Resonanzstrahlung unterworfen. Das Gas wurde dann durch stark gekühlte starke Jodwasserstoffsäure perlen gelassen, die Quarzröhre noch mit wenig Wasser ausgespült und die Methoxylbestimmung nach Zeisel ausgeführt. Es zeigt sich nach der Verdünnung der alkoholischen Silbernitratlösung sofort eine starke Opalescenz und später ein Niederschlag von AgJ. Zu diesen Versuchen wurden sehr peinlich genaue Blindversuche mit viel grösseren Äthylenmengen gemacht. Alle verliefen negativ. Ob diese Versuche als Beweis für die Bildung und Existenz einer freien OH-Gruppe herangezogen werden können, müssen wir hier noch unentschieden lassen. Die Untersuchungen werden deshalb in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Es wird die Einwirkung von atomarem Wasserstoff, der nach der Resonanzmethode hergestellt wird, besonders auf Äthylen beschrieben. Es erfolgt keine glatte Hydrierung desselben, vielmehr wird das Äthylen auf komplexem Reaktionsweg zum Teil polymerisiert. Diese

[1]) K. F. Bonhoeffer und Harteck, Z. physikal. Chem., Haber-Band **139**, 64. 1928. [2]) Siehe das Verhalten bezüglich O_2 zu C_2H_4 im ultravioletten Licht. Berthelot und Gaudechon, C. r. **150**, 1169. 1910.

Polymerisation erfolgt über einen Zerfall zu Acetylen, das sich nur intermediär bildet, Hydrierung tritt nur zu etwa 30% ein. Äthylen zerfällt unter dem Einfluss des ultravioletten Lichts zu Acetylen und Wasserstoff. Das Polymerisationsprodukt lässt sich durch atomaren Wasserstoff nicht mehr hydrieren, enthält mehr Wasserstoff, als zu erwarten ist, angelagert (fünfwertiger Kohlenstoff?), es hat die auffallende Eigenschaft, grosse Mengen von Sauerstoff zu absorbieren. Aus $C_2H_4 + O_2 + H_2$ bilden sich durch Belichtung im angegebenen Apparat Alkohole. Es sprechen die Versuche dafür, dass angeregte *Hg*-Atome selbst mit den Stoffen ohne Dazwischentreten von Wasserstoff in Reaktion treten.

Wien, I. Chem. Laborat. (Anorgan. Abt.) der Universität.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte.

III. Die Konstitution der Jodlösungen.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 29.)

Die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Komponenten einer verdünnten Lösung von Jod in wässerigen Lösungen von Kaliumjodid und Salzsäure werden bestimmt durch Messung der Verteilung von Jod zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Wasser, Kaliumjodidlösung, Salzsäure und gemischten Lösungen dieser Stoffe, durch Messung der Löslichkeit von Jod in Salzsäure und der Extinktion des Lichts durch entsprechende Jodlösungen.

I. Einleitung.

Die sehr grosse Literatur über die Konstitution der wässerigen Jodlösungen hat bisher nur unsichere Resultate ergeben. Für das Gleichgewicht

$$J_3^- \rightleftarrows J_2 + J^-$$

liegt eine Menge von Messungen vor, die meistens sehr schlecht übereinstimmen, und die dafür berechneten Gleichgewichtskonstanten sind nichts weniger als konstant.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, beruht diese Unsicherheit darauf, dass in verdünnten Lösungen von Jod in Kaliumjodidlösungen ausser den oben genannten Stoffen noch zwei andere hinzukommen, nämlich das Jodkation $J^{\cdot}$ und das Tetrajodion J_4^{--}, wozu in salzsäurehaltigen Lösungen auch noch die beiden Stoffe Dijodchlorion J_2Cl^- und Jodmonochlorid JCl sich gesellen. Wenn dies berücksichtigt wird, erhält man überall sehr gute Konstanten.

Dagegen ist es in diesen verdünnten Lösungen meistens nicht notwendig, auf höhere Komplexe, wie J_5^-, J_7^- usw., Rücksicht zu nehmen (siehe jedoch den Abschnitt über die Extinktion der Jodlösungen).

2. Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Wasser.

Über die Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Wasser liegen verschiedene Messungen vor. Nach JAKOWKIN[1]) bewegt sich der Verteilungskoeffizient (für gleiche Volumina) bei 25° für Konzentrationen der wässerigen Phase von $2{\cdot}58 \cdot 10^{-5}$ bis $14{\cdot}57 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter unregelmässig zwischen 85·5 und 87·9. J. ST. CARTER[2]) fand für Konzentrationen der wässerigen Phase zwischen $0{\cdot}19 \cdot 10^{-3}$ und $1{\cdot}04 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter Werte zwischen 84·8 und 87·5.

In beiden Fällen nehmen die Werte anscheinend mit steigender Jodkonzentration ein wenig zu, was durch unsere Messungen sichergestellt wurde.

Das Jod wurde genau abgewogen, in 150 cm³ CCl_4 gelöst, mit 150 cm³ Wasser im Scheidetrichter im Thermostaten hingestellt und zeitweise geschüttelt, worauf 100 cm³ der wässerigen Phase abgehoben und titriert wurde. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus zwei bis vier gut übereinstimmenden Messungen. n ist der Verteilungskoeffizient.

Tabelle 1. $T = 20{\cdot}0°$.

n	$c_{Jod} \cdot 10^4$ im Wasser	
	gef.	ber.
83·4	6·21	6·29
81·9	5·73	5·69
79·4	3·78	3·75
75·9	1·94	1·95

Tabelle 2. $T = 30{\cdot}0°$.

n	$c_{Jod} \cdot 10^4$ im Wasser	
	gef.	ber.
85·7	6·92	6·81
84·4	3·50	3·55
83·5	2·67	2·69
77·8	1·93	1·90

Zur Erklärung der gefundenen Änderung des Verteilungskoeffizienten würde man zunächst an die Hydrolyse des Jods denken. Aus der Hydrolysenkonstante

$$\frac{c_{H^\cdot} \cdot c_{J^-} \cdot c_{HJO}}{c_{J_2}} = \frac{(c_{HJO})^3}{c_{J_2}} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ bei } 25°\ ^{3)}$$

findet man für

$$c_{J_2} = 6{\cdot}21 \cdot 10^{-4} \qquad c_{HJO} = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$$
$$c_{J_2} = 1{\cdot}93 \cdot 10^{-4} \qquad c_{HJO} = 3{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$$

also eine so geringfügige Verminderung der Jodkonzentration, dass die relativ starke Änderung des Verteilungskoeffizienten dadurch un-

[1]) JAKOWKIN, Z. physikal. Chem. **18**, 585. 1895. [2]) J. ST. CARTER, J. Chem. Soc. London 2227. 1928. [3]) W. C. BRAY und E. L. CONNOLLY, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1485. 1911.

möglich erklärt werden kann. Es bleibt dann nur übrig, an die längst bekannte Dissoziation des Jods

$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J^-$$

anzuknüpfen. Als weitere Folge dieser Dissoziation muss auch die Reaktion

$$J_2 + J^- \rightleftarrows J_3^-$$

eintreten. Die gesamte Jodmenge wird dann

$$c_{\text{Jod}} = c_{J_2} + c_{J^{\cdot}} + c_{J_3^-}.$$

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten

$$\frac{c_{J^{\cdot}} \cdot c_{J^-}}{c_{J_2}} = K \qquad \frac{c_{J^{\cdot}} \cdot c_{J^-}^2}{c_{J_3^-}} = K_1 \qquad \frac{c_{J_2} \cdot c_{J^-}}{c_{J_3^-}} = \frac{K_1}{K} = K_2$$

findet man

$$c_{\text{Jod}} = c_{J_2}\left(1 + \frac{K}{c_{J^-}} + \frac{c_{J^-}}{K_2}\right), \tag{1}$$

wo

$$c_{J^-} = \sqrt{\frac{K_1 c_{J_2}}{K_2 + c_{J_2}}} \tag{2}$$

indem, wegen der Elektroneutralität:

$$c_{J^{\cdot}} = c_{J^-} + c_{J_3^-}.$$

Die Gleichung (1), mit (2) kombiniert, enthält drei unbekannte Grössen, nämlich c_{J_2}, K und K_1. Es ist folglich möglich, aus den Verteilungsmessungen diese Grössen direkt zu berechnen, und dann wieder den exakten Verteilungskoeffizienten n_1

$$n_1 = \frac{c_{\text{Jod}}}{c_{J_2}} \cdot n$$

ausfindig zu machen. Einfacher und genauer wird dies aber in der Weise ausgeführt, dass man erst durch Messung der Verteilung zwischen CCl_4 und Kaliumjodidlösung die Konstante K_2 bestimmt, und dann durch Probieren diejenigen Werte von K_1 und n_1 findet, die der Verteilung zwischen CCl_4 und Wasser am besten Rechnung tragen.

3. Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Kaliumjodidlösung.

Für die Messung der Verteilung zwischen CCl_4 und Kaliumjodidlösung wurde, um das lästige Titrieren der CCl_4-Phase zu vermeiden, eine besondere Methode ausgebildet.

Zunächst wurden in einem Scheidetrichter 50 cm³ CCl_4 und 50 cm³ KJ-Lösung mit einer gewissen Menge Jod beschickt und im Thermostaten unter stetem Durchleiten von Bombenstickstoff hingestellt. Zeitweise wurden die Mischungen auch mechanisch durch-

geschüttelt. Nach wenigstens 1 Stunde wurden die 50 cm³ CCl_4 vorsichtig in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, der im voraus mit 50 cm³ einer 1 norm. KJ-Lösung beschickt worden war. Aus der wässerigen Phase des ersten Scheidetrichters wurden 10 cm³ auspipettiert und titriert. Der zweite Scheidetrichter wurde dann wie der erste mit Stickstoff durchströmt und geschüttelt, das Kohlenstofftetrachlorid abgelassen und die ganze wässerige Phase titriert.

Wenn zunächst auch die erste wässerige Phase eine 1 norm. KJ-Lösung ist, so wird die Konzentration c_1' der ersten CCl_4-Phase gleich

$$c_1' = \frac{c_1 c_2}{c_1 - c_2},$$

wo c_1 und c_2 die durch Titration gefundenen Konzentrationen der beiden wässerigen Phasen sind. Dann wird der scheinbare Verteilungskoeffizient n_0 für die 1 norm. KJ-Lösung zu

$$n_0 = \frac{c_1'}{c_1} = \frac{c_2}{c_1 - c_2}$$

gefunden. Für eine andere Lösung wird dann die Konzentration der ersten CCl_4-Phase gleich

$$c_1'' = c_2 (1 + n_0)$$

und der scheinbare Verteilungskoeffizient

$$n = \frac{c_1''}{c_1} = \frac{c_2}{c_1} (1 + n_0).$$

Bei den Verteilungsversuchen wurden überall gleiche Volumina von CCl_4 und wässerige Lösung verwendet. Im Gleichgewicht mit dem CCl_4 befindet sich aber nur diejenige J_2-Menge, die der pro Liter wässerige Lösung vorhandenen Wassermenge, dem „Wasserwert", entspricht. Ist die Jodkonzentration im CCl_4 gleich c_1'', wird folglich die Konzentration des J_2 in der wässerigen Lösung gleich

$$\frac{c_1'' \cdot \text{Wasserwert}}{n_1 \cdot 1000}.$$

Da es sich aber hier meistens um sehr konzentrierte Lösungen handelt, finde ich es mit Rücksicht auf die Verwendung des Massenwirkungsgesetzes richtiger, anstatt den gewöhnlichen Konzentrationen c (Mol pro Liter) mit den Molaritäten m (Mol pro 1000 g Wasser, also proportional dem Molenbruch), zu rechnen, also

$$m = \frac{c \cdot 1000}{\text{Wasserwert}}.$$

Im vorliegenden Falle wird also

$$m_{J_2} = \frac{c_1''}{n_1}$$

und

$$m_{\text{Jod}} = c_{\text{Jod}} \cdot \frac{1000}{\text{Wasserwert}}.$$

Wie aus den Extinktionsmessungen hervorgeht, tritt bei grossen Konzentrationen von Kaliumjodid die Reaktion

$$J_3^- + J^- \rightleftarrows J_4^{--}$$

ein, und die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{m_{J_3^-} \cdot m_{J^-}}{m_{J_4^{--}}} = K_5$$

lässt sich aus der Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der KJ-Konzentration berechnen. Sie wird für 20·0° gleich 81, für 30·0° gleich 23.

Es ergibt sich dann

$$m_{\text{Jod}} = m_{J_2} + m_{J^\cdot} + m_{J_3^-} + m_{J_4^{--}}$$

und weiter durch Einsetzen der Konstanten:

$$\frac{K_1}{K} = K_2 = \frac{m_{J^-} \cdot m_{J_2}\left(1 + \frac{m_{J^-}}{K_5}\right)}{m_{\text{Jod}} - m_{J_2}},$$

indem die Konzentration des Jodkations hier verschwindend klein ist, und die Gleichgewichtsmolarität des Jodions praktisch gleich ist der Molarität der Lösung ohne Jodzusatz.

Die Konstante K_2 lässt sich also direkt berechnen. Durch Probieren wurden dann Werte für den Verteilungskoeffizienten n_1 und die Konstante K_1 (oder K) gefunden, die auch den Verteilungsmessungen zwischen CCl_4 und Wasser gerecht wurden. Gefunden wurde:

	T 20·0°	T 30·0°
K	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
K_1	$1{\cdot}76 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-8}$
K_2	$9{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	$12{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$
n_1	110	110

Mit diesen Konstanten sind die in den Tabellen 1 bis 4 unter „ber." aufgeführten Werte berechnet worden. Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Messungen der Verteilung zwischen CCl_4 und 0·1- bzw. 1·0 mol. KJ-Lösung. Die angeführten Zahlen sind Einzelmessungen.

Tabelle 3. $T = 20{\cdot}0°$.

a

$m_{J^-} = 0{\cdot}1$. Dichte 1·0108.
Wasserwert 994. $m_{Jod} \cdot 10^4$.

Im CCl_4	In der wässerigen Lösung	
	gef.	ber.
12·38	12·43	12·32
12·42	12·45	12·42
14·18	14·20	14·10

b

$m_{J^-} = 1{\cdot}0$. Dichte 1·1188.
Wasserwert 951. $m_{Jod} \cdot 10^4$.

Im CCl_4	In der wässerigen Lösung	
	gef.	ber.
2·23	22·5	22·4
2·09	20·7	20·9
1·94	18·8	19·4

Tabelle 4. $T = 30{\cdot}0°$.

a

$m_{J^-} = 0{\cdot}1$. Dichte 1·0096.
Wasserwert 993. $m_{Jod} \cdot 10^4$.

Im CCl_4	In der wässerigen Lösung	
	gef.	ber.
11·40	8·83	8·60
11·33	8·77	8·50
16·00	12·45	12·05

b

$m_{J^-} = 1{\cdot}0$. Dichte 1·1173.
Wasserwert 951. $m_{Jod} \cdot 10^4$.

Im CCl_4	In der wässerigen Lösung	
	gef.	ber.
2·36	17·8	18·2
2·38	17·9	18·5
2·60	19·2	20·0

4. Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Salzsäure.

Die Messungen wurden ganz wie im Abschn. 2 (CCl_4—Wasser) durchgeführt. Vor der Titrierung der sauren Lösungen wurde, wie früher[1]) angegeben, die Säure grösstenteils mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Die angeführten Zahlen sind Einzelmessungen.

Tabelle 5. $T = 20{\cdot}0°$.

c_{HCl}	Dichte	Wasser-wert	m_{H^+}	$m_{Jod} \cdot 10^4$		
				im CCl_4	in der wässerigen Lösung	
					gef.	ber.
1·013	1·017	981	1·03	179·7	6·25	6·18
1·013	1·017	981	1·03	179·7	6·20	6·18
1·013	1·017	981	1·03	178·9	6·18	6·15
2·010	1·034	964	2·08	115·2	6·70	6·65
2·010	1·034	964	2·08	114·6	6·61	6·59
2·010	1·034	964	2·08	115·7	6·62	6·65
3·013	1·051	945	3·19	82·6	6·81	6·80
3·013	1·051	945	3·19	81·0	6·50	6·73
3·013	1·051	945	3·19	81·5	6·82	6·75

[1]) Z. physikal. Chem. **108**, 237. 1924.

Tabelle 6. $T = 30{\cdot}0°$.

c_{HCl}	Dichte	Wasser-wert	m_{H^+}	$m_{\text{Jod}} \cdot 10^4$		
				im CCl_4	in der wässerigen Lösung	
					gef.	ber.
1·012	1·015	979	1·03	136·0	4·40	4·52
1·012	1·015	979	1·03	135·9	4·47	4·52
1·012	1·015	979	1·03	137·5	4·53	4·56
2·012	1·032	962	2·09	87·7	4·96	4·91
2·012	1·032	962	2·09	88·8	5·00	4·97
2·012	1·032	962	2·09	88·5	5·06	4·97
3·013	1·048	942	3·20	65·7	5·37	5·28
3·013	1·048	942	3·20	64·9	5·31	5·22
3·013	1·048	942	3·20	65·5	5·34	5·28

Ausser den vorher beschriebenen Gleichgewichten sind hier noch die folgenden zu berücksichtigen:

$$J_2 + Cl^- \rightleftarrows J_2Cl^-$$

und

$$J^\cdot + Cl^- \rightleftarrows JCl$$

mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K_3 = \frac{m_{J_2} \cdot m_{Cl^-}}{m_{J_2Cl^-}}$$

$$K_4 = \frac{m_{J^\cdot} \cdot m_{Cl^-}}{m_{JCl}}.$$

Die Grundgleichung lautet jetzt:

$$m_{\text{Jod}} = m_{J_2} + m_{J^\cdot} + m_{J_3^-} + m_{J_2Cl^-} + \frac{1}{2} m_{JCl}$$

$$= m_{J_2}\left(1 + \frac{K}{m_{J^-}} + \frac{m_{J^-}}{K_2} + \frac{m_{Cl^-}}{K_3} + \frac{K \cdot m_{Cl^-}}{2K_4 \cdot m_{J^-}}\right),$$

wobei wie früher $m_{J^\cdot} = \sqrt{\dfrac{K_1 \cdot m_{J_2}}{K_2 + m_{J_2}}}$,

da auch hier $m_{J^\cdot} = m_{J^-} + m_{J_3^-}$.

Bei der Bildung des Jodmonochlorids verschwinden ja gleich viele positive und negative Ladungen, bei der Bildung von J_2Cl^- keine Ladungen, so dass diese beiden Reaktionen für die Elektroneutralität ohne Bedeutung sind.

Auch hier ist es möglich, aus den Verteilungsmessungen direkt die Konstanten K_3 und K_4 abzuleiten. Einfacher und genauer ist es aber, die Löslichkeitsbestimmungen von Jod in Salzsäure zu Hilfe zu nehmen.

5. Löslichkeit von Jod in Wasser und Salzsäure.

Die Löslichkeiten wurden mit Hilfe des von Brönsted und Kai Pedersen[1]) angegebenen Apparates gemessen, das ganz ausgezeichnete Dienste geleistet hat. Da aus den Messungen der genannten Herren hervorging, dass die Dimensionen des von ihnen verwendeten Apparats reichlich gross waren, wurde der Apparat hier aus Bequemlichkeitsgründen nur in $^2/_3$ Grösse dargestellt, was vollkommen genügend war. Die angeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je drei, gut übereinstimmenden Messungen.

Tabelle 7. $T = 20{\cdot}0°$.

c_{HCl}	Dichte	Wasserwert	$m_{H^\cdot}$	$m_{Jod} \cdot 10^4$	
				gef.	ber.
0	0·998	998	0	11·1	—
1·013	1·017	981	1·03	31·0	30·5
2·010	1·034	964	2·08	51·2	51·1
3·013	1·051	945	3·19	70·0	71·6

Tabelle 8. $T = 30{\cdot}0°$.

c_{HCl}	Dichte	Wasserwert	$m_{H^\cdot}$	$m_{Jod} \cdot 10^4$	
				gef.	ber.
0	0·996	996	0	15·1	—
1·012	1·015	979	1·03	41·0	40·7
2·012	1·032	962	2·09	67·7	67·4
3·013	1·048	942	3·20	94·7	95·7

Aus den Verteilungsversuchen wurden zunächst die Grössen

$$\frac{1}{K_3} + \frac{K}{2\,K_4\,m_{J^-}} = \frac{m_{J_2}}{m_{Cl^-}}\left(1 + \frac{K}{m_{J^-}} + \frac{m_{J^-}}{K_2}\right),$$

und durch Probieren dann diejenigen Werte für K_3 (und K_4) gefunden, die möglichst richtige Werte, sowohl für die Konzentrationen der wässerigen Phasen bei den Verteilungsversuchen, als auch für die Löslichkeiten ergaben. Die berechneten Werte sind in den Tabellen 5 bis 8 unter „ber." aufgeführt. Die Konstanten sind:

T	20·0°	30·0°
K_3	0·476	0·527
K_4	1·00	0·75

[1]) Brönsted und Kai Pedersen, Z. physikal. Chem. **103**, 312. 1922.

6. Verteilung von Jod zwischen CCl_4 und Lösungen von $KJ + HCl$.

Die Messungen wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie es oben für die reinen Kaliumjodidlösungen beschrieben wurde, nur dass hier die sauren Lösungen vor der Titrierung teilweise neutralisiert wurden (siehe oben Abschn. 4). Die angeführten Zahlen sind Einzelmessungen.

Tabelle 9. $T = 20{\cdot}0°$.

c_{KJ}	c_{HCl}	Dichte	Wasser-wert	m_{J^-}	$m_{H^\cdot}$	$m_{Jod} \cdot 10^4$ in CCl_4	in d. wäss. Lösung gef.	ber.
0·954	0·954	1·130	938	1·02	1·02	2·22	23·1	22·6
0·954	0·954	1·130	938	1·02	1·02	2·04	21·1	20·8
0·954	0·954	1·130	938	1·02	1·02	2·03	20·8	20·6
2·621	0·873	1·324	858	3·06	1·02	0·885	26·7	27·7
2·621	0·873	1·324	858	3·06	1·02	0·855	25·4	26·7
2·621	0·873	1·324	858	3·06	1·02	0·843	25·2	26·4
0·954	2·861	1·162	902	1·06	3·17	2·08	22·9	22·1
0·954	2·861	1·162	902	1·06	3·17	2·08	22·8	22·1
0·954	2·861	1·162	902	1·06	3·17	1·99	22·7	21·2
2·426	2·426	1·318	829	2·92	2·92	0·910	28·1	27·2
2·426	2·426	1·318	829	2·92	2·92	0·955	30·1	28·6
2·426	2·426	1·318	829	2·92	2·92	0·900	26·9	27·0

Tabelle 10. $T = 30{\cdot}0°$.

c_{KJ}	c_{HCl}	Dichte	Wasser-wert	m_{J^-}	$m_{H^\cdot}$	$m_{Jod} \cdot 10^4$ in CCl_4	in d. wäss. Lösung gef.	ber.
0·954	0·954	1·127	934	1·02	1·02	2·94	22·5	23·3
0·954	0·954	1·127	934	1·02	1·02	2·55	19·9	20·2
0·954	0·954	1·127	934	1·02	1·02	2·54	18·8	20·1
2·621	0·873	1·318	852	3·06	1·02	1·13	25·7	29·0
2·621	0·873	1·318	852	3·06	1·02	1·15	24·4	29·6
2·621	0·873	1·318	852	3·06	1·02	1·15	25·1	29·6
0·954	2·861	1·159	898	1·06	3·17	3·18	26·3	26·2
0·934	2·861	1·159	898	1·06	3·17	2·86	24·2	23·6
0·954	2·861	1·159	898	1·06	3·17	2·73	21·9	22·6
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·38	28·4	33·6
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·17	27·9	28·2
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·30	30·2	31·4
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·37	28·8	33·3
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·36	30·3	33·1
2·426	2·426	1·313	822	2·92	2·92	1·61	36·6	39·1

Für diesen Fall lautet die Grundgleichung

$$m_{Jod} = m_{J_2} + m_{J^\cdot} + m_{J_3^-} + m_{J_4^{--}} + m_{J_2Cl^-} + \frac{1}{2}\, m_{JCl}$$

$$= m_{J_2}\left(1 + \frac{K}{m_{J^-}} + \frac{m_{J^-}}{K_2}\left(1 + \frac{m_{J^-}}{K_5}\right) + \frac{m_{Cl^-}}{K_3} + \frac{K \cdot\, m_{Cl^-}}{2\, K_4 \cdot m_{J^-}}\right),$$

wobei m_{J^-} überall gleich der Molarität des gelösten Kaliumjodids gesetzt werden kann.

Die berechneten Werte sind in den Tabellen 9 und 10 unter „ber." aufgeführt. Es konnte befremden, dass die Übereinstimmung fast überall (siehe unten) so gut ist, obwohl hier mit Molaritäten anstatt mit Aktivitäten gerechnet wurde. Nach der Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, die von BRÖNSTED[1]) aufgestellt worden ist, sind die Aktivitätskoeffizienten in einer bimolekularen Reaktion nur dann einzuführen, wenn beide reagierende Stoffe Ionen sind. Ist aber der eine der beiden Stoffe elektrisch neutral, darf man mit Konzentrationen bzw. Molaritäten rechnen.

In unserem Falle liegt nun die Sache so günstig, dass diejenige Reaktion, die in allen Fällen (jedenfalls in den KJ-haltigen Lösungen) numerisch stark überlegen ist, nämlich

$$J_2 + J^- = J_3^-,$$

unter die letztgenannte Gruppe fällt, so dass hier einfach mit Molaritäten gerechnet werden darf. Dasselbe gilt auch für die Reaktion

$$J_2 + Cl^- = J_2Cl^-,$$

die für die Verteilung und Löslichkeit in reiner Salzsäure von grosser Bedeutung ist. Dagegen sind die Reaktionen

$$J^{\cdot} + J^- = J_2$$

und

$$J^{\cdot} + Cl^- = JCl$$

numerisch überall von sehr geringer Bedeutung, und dasselbe gilt, jedenfalls bei 20·0°, für die im folgenden Abschnitt besprochene Reaktion

$$J_3^- + J^- = J_4^{--}.$$

Bei 30·0° und in den stark KJ-haltigen Lösungen tritt dagegen die Bildung des Tetrajodions stärker hervor (siehe Tabelle 13), und es ist wahrscheinlich, dass die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten, die eben bei diesen Lösungen und 30·0° eintreffen, auf der Vernachlässigung der Aktivitätsberechnung beruhen. Da aber die Aktivitäten in den hier verwendeten Lösungen nicht mit Sicherheit bekannt sind, habe ich es vorgezogen, mich auf die einfachere Berechnungsart zu beschränken.

---

[1]) BRÖNSTED, Z. physikal. Chem. **102**, 169. 1922.

7. Die Extinktion der Jodlösungen.

Lösungen von Jod in Kaliumjodid besitzen bekanntlich mehrere ausgeprägte Absorptionsbänder im Blau, Violett und Ultraviolett. Auch sind mehrmals quantitative Ausmessungen des Absorptionsspektrums vorgenommen worden. Aus einer Reihe solcher Messungen[1]) scheint hervorzugehen, dass der Extinktionskoeffizient mit steigender KJ-Menge stark zunimmt, mit steigender Jodmenge etwas abnimmt. Da diese Messungen, für welche die photographische Netzmethode[2]) gedient hatte, für Berechnungszwecke nicht genügend genau waren, wurden die Extinktionskoeffizienten verschiedener Jodlösungen bei 20·0° und 30·0° mit dem Spektralphotometer von König-Martens möglichst genau gemessen. Für jede Messung wurden 80 Ablesungen in vier Quadranten gemacht. Die verwendete Wellenlänge war 436 $\mu\mu$ (Quarz-Quecksilberdampflampe). In der Tabelle 11 sind die dekadischen Extinktionskoeffizienten α aufgeführt für die entsprechenden Konzentrationen (bzw. Molaritäten) des Kaliumjodids und Jods. Die früheren photographischen Messungen hatten gezeigt, dass selbst ein starker Zusatz von Kaliumchlorid ohne jeden Einfluss auf die Extinktion war, so dass hier kein Anlass vorlag, diese Variable mit einzubeziehen.

Tabelle 11.

c_{KJ}	m_J	$T = 20{\cdot}0°$				$T = 30{\cdot}0°$			
		$c_{Jod} \cdot 10^4$	$m_{Jod} \cdot 10^4$	α gef.	α ber.	$c_{Jod} \cdot 10^4$	$m_{Jod} \cdot 10^4$	α gef.	α ber.
0	0	7·50	7·50	653	651	7·86	7·86	613	630
0·000393	0·000393	7·81	7·81	861	855	7·55	7·55	809	815
0·00118	0·00118	7·70	7·70	1213	1220	7·44	7·44	1150	1140
0·00354	0·00354	7·79	7·79	1572	1630	7·70	7·70	1534	1570
0·1168	0·1187	7·66	7·78	2042	2020	7·66	7·78	2066	2025
0·250	0·254	2·48	2·52	2094	2090	2·48	2·52	2100	2110
1·00	1·06	1·29	1·36	2440	2430	1·28	1·35	2531	2510
1·00	1·06	2·57	2·71	2441	2430	2·57	2·71	2536	2510
1·00	1·06	5·11	5·40	2458	2430	5·11	5·40	2546	2510
1·00	1·06	9·89	10·45	2460	2430	9·89	10·45	2557	2510
2·00	2·22	2·49	2·76	2875	2880	2·49	2·76	3010	3010
3·00	3·51	2·53	2·97	3302	3310	2·53	2·97	3463	3480

Fig. 1 zeigt die Änderung der Extinktion mit steigender Jodidkonzentration für 20·0° und 30·0°.

[1]) Z. physikal. Chem. **108**, 238. 1924. [2]) Z. wiss. Photogr. **22**, 125. 1923.

Von der reinen wässerigen Lösung ausgehend steigt also die Extinktion zunächst mit der Jodidkonzentration stark an. Wie die Berechnungen lehren (siehe Tabelle 12), ist schon bei der Jodidkonzentration 0·1168 praktisch alles J_2 und $J^{\cdot}$ verschwunden und in J_3^- umgewandelt. Wenn keine anderen Reaktionen einträten, müsste bei noch grösserer Jodidkonzentration der Extinktionskoeffizient konstant bleiben. Anstatt dessen zeigen die Messungen, dass der Extinktionskoeffizient mit zunehmender Jodidkonzentration noch weiter steigt, obwohl bei weitem nicht so stark wie am Anfang, und die nähere

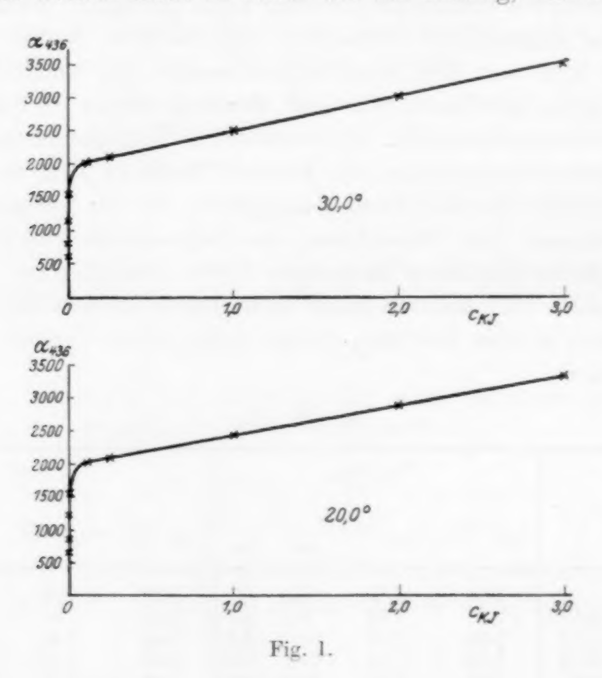


Fig. 1.

Untersuchung zeigt, dass diese letztere Steigerung der Jodidkonzentration einfach proportional ist. Man wird dadurch gezwungen, eine Reaktion

$$J_3^- + J^- \rightleftarrows J_4^{--}$$

mit der Konstante

$$K_5 = \frac{m_{J_3^-} \cdot m_{J^-}}{m_{J_4^{--}}}$$

anzunehmen.

Man hat nun

$$\alpha\, c_{\mathrm{Jod}} = \alpha_{J_3^-} c_{J_3^-} + \alpha_{J_4^{--}} c_{J_4^{--}}$$

und

$$c_{\mathrm{Jod}} = c_{J_3^-} + c_{J_4^{--}},$$

wenn man sich auf die stark jodidhaltigen Lösungen beschränkt. Die Konzentrationen c müssen aus den entsprechenden Molaritäten m mit Hilfe der Wasserwerte berechnet werden. Mit drei Gleichungen und fünf Unbekannten sind also drei Messungen notwendig. In Wirklichkeit habe ich die Konstanten K_5 (für 20·0° und 30·0°) durch Vergleichung der Geschwindigkeiten der Dunkelreaktion und der Lichtreaktion[1]) gefunden, wonach die Molaritäten und Konzentrationen des J_3^- und J_4^{--} direkt berechnet werden können, und nachher aus je zwei Messungen die entsprechenden Extinktionskoeffizienten. Die Werte sind

T	20·0°	30·0°
$\alpha_{J_3^-}$	1990	1967
$\alpha_{J_4^{--}}$	$4{\cdot}75 \cdot 10^4$	$1{\cdot}81 \cdot 10^4$
K_5	81	23

Die damit für die stark jodidhaltigen Lösungen berechneten gesamten Extinktionskoeffizienten sind in der Tabelle 11 unter „ber.“ aufgeführt. Die Kurven in Fig. 1 sind nach den berechneten Werten gezeichnet.

Diese Werte sind jetzt in die Messungen mit kleinen Jodidkonzentrationen einzuführen. Ist die zugesetzte Jodidmenge m'_{J^-}, die im Gleichgewicht vorhandene m_{J^-}, so ergibt die Grundgleichung

$$m_{\mathrm{Jod}} = \frac{m_{J^-} - m'_{J^-}}{\dfrac{K}{m_{J^-}} - \dfrac{m_{J^-}}{K_2}} \left(1 + \frac{2\, m_{J^-}}{K_2}\right) + m_{J^-} - m'_{J^-}$$

und

$$m_{J_2} = \frac{m_{J^-} - m'_{J^-}}{\dfrac{K}{m_{J^-}} - \dfrac{m_{J^-}}{K_2}}.$$

Die in dieser Weise gefundenen Molaritäten der verschiedenen Stoffe finden sich in den Tabellen 12 und 13.

Tabelle 12.

$m'_{J^-} \cdot 10^4$	$T = 20{\cdot}0°$				$T = 30{\cdot}0°$			
	$m_{J^-} \cdot 10^4$	$m_{J_2} \cdot 10^4$	$m_{J^-} \cdot 10^4$	$m_{J_3^-} \cdot 10^4$	$m_{J^-} \cdot 10^4$	$m_{J_2} \cdot 10^4$	$m_{J^-} \cdot 10^4$	$m_{J_3^-} \cdot 10^4$
0	0·818	5·68	1·32	0·50	0·836	6·19	1·26	0·41
3·93	2·685	5·69	0·47	1·65	2·90	5·84	0·34	1·37
11·8	8·30	3·99	0·12	3·59	8·82	4·28	0·083	3·07
35·4	29·5	1·85	0·012	5·91	29·95	2·26	0·013	5·47
1187	1180	0·06	—	7·72	1180	0·08	—	7·70

[1]) Siehe die nächste Abhandlung in dieser Reihe.

Tabelle 13.

m_{J^-}	$T = 20{\cdot}0^\circ$			$T = 30{\cdot}0^\circ$		
	$m_{Jod} \cdot 10^4$	$m_{J_3^-} \cdot 10^4$	$m_{J_4^{--}} \cdot 10^6$	$m_{Jod} \cdot 10^4$	$m_{J_3^-} \cdot 10^4$	$m_{J_4^{--}} \cdot 10^6$
0·254	2·52	2·51	0·79	2·52	2·49	2·75
1·06	2·71	2·67	3·49	2·71	2·59	11·92
2·22	2·76	2·68	7·35	2·76	2·51	24·30
3·51	2·97	2·84	12·30	2·97	2·58	39·20

Es zeigt sich nun, dass die Differenzen

$$\alpha c_{Jod} - \alpha_{J_3^-} c_{J_3^-}$$

proportional sind den Summen der Konzentrationen (praktisch gleich den Molaritäten) von J_2 und $J^\cdot$, wobei jedoch bei den beiden letzten der dünnen Lösungen (Tabelle 12) ein wenig J_4^{--} abgezogen werden muss. Es muss also geschlossen werden, dass J_2 und $J^\cdot$ die gleiche Extinktion besitzen. Ob dies dadurch gedeutet werden kann, dass das Jodmolekül wie $J^-—J^\cdot$ konstituiert ist, und dass die Extinktionen des J^--Teils für diesen Spektralbereich unwesentlich sind, mag dahingestellt sein. Die gefundenen Werte sind

T	20·0°	30·0°
$\alpha_{J_2} = \alpha_{J^\cdot}$	557	556

Mit Hilfe dieser verschiedenen Konzentrationen und Extinktionskoeffizienten können dann auch für die verdünnten Lösungen die gesamten Extinktionskoeffizienten nach der Gleichung

$$\alpha c_{Jod} = \alpha_{J_3^-} c_{J_3^-} + \alpha_{J_4^{--}} c_{J_4^{--}} + \alpha_{J_2, J^\cdot} (c_{J_2} + c_{J^\cdot})$$

berechnet werden (siehe Tabelle 11).

Während die berechneten Extinktionskoeffizienten für gleiche KJ-Konzentration von der Jodkonzentration unabhängig sind, steigen die beobachteten Werte mit der Jodkonzentration ein ganz wenig an, und zwar einigermassen proportional der Jodkonzentration[1]). Es beruht dies wahrscheinlich auf einer geringen Bildung von stärker absorbierendem J_5^-. Bei den hier verwendeten relativ kleinen Jodmengen sind die Änderungen aber zu klein, um eine Berechnung der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten zu ermöglichen.

[1]) Die früher (Z. physikal. Chem. **108**, 238. 1924) gefundene Abnahme der Extinktion mit steigender Jodmenge muss also auf experimentellen Fehlern beruhen, die davon herrühren, dass das aus Ebonit hergestellte Absorptionsrohr während der Messung etwas Jod absorbiert hat.

Die gefundenen Extinktionskoeffizienten laden zu einer eigentümlichen Betrachtung ein. Für J_3^- und J_2 bzw. $J^\cdot$ sind die Werte für 20·0° und 30·0° fast identisch, wogegen die Extinktion für J_4^{--} von 20·0° bis 30·0° stark abnimmt. Nun ist die „Beständigkeit" des J_3^- und des J_2, durch die Gleichgewichtskonstanten (K_1 bzw. K) gemessen, von der Temperatur fast unabhängig, wogegen die Gleichgewichtskonstante für J_4^{--} (K_5) mit steigender Temperatur stark abnimmt, d. h. die Beständigkeit des J_4^{--} nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Es sieht also aus, als ob der Extinktionskoeffizient ein Mass für die Beständigkeit des betreffenden Stoffes ist, und zwar in solcher Weise, dass der Extinktionskoeffizient um so grösser wird, je unbeständiger der betreffende Stoff ist. Es würde von Bedeutung sein, mehrere Beispiele dieser Art zu untersuchen, um eine eventuelle allgemeine Relation nachzuspüren.

Resultate dieser Arbeit.

1. Durch Messung der Verteilung von Jod zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Wasser, Salzsäure und Lösungen von Kaliumjodid, sowie durch Messung der Löslichkeit des Jods in Salzsäure und des Extinktionskoeffizienten des Jods in Wasser und Kaliumjodidlösungen wurden die folgenden Gleichgewichtskonstanten bestimmt:

$$K = \frac{m_{J^\cdot} \cdot m_{J^-}}{m_{J_2}}; \qquad K_1 = \frac{m_{J^\cdot} \cdot m_{J^-}^2}{m_{J_3^-}}; \qquad K_3 = \frac{m_{J_2} \cdot m_{Cl^-}}{m_{J_2Cl^-}};$$

$$K_4 = \frac{m_{J^\cdot} \cdot m_{Cl^-}}{m_{JCl}}; \qquad K_5 = \frac{m_{J_3^-} \cdot m_{J^-}}{m_{J_4^{--}}}.$$

2. Gefunden wurde:

T	20·0°	30·0°
K	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
K_1	$1{\cdot}76 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-8}$
K_3	0·476	0·527
K_4	1·00	0·75
K_5	81	23

3. Der wirkliche Verteilungskoeffizient für J_2 zwischen Kohlenstofftetrachlorid und Wasser ist bei 20·0° und 30·0° gleich 110.

4. Die gefundenen Konstanten wurden dazu verwendet, die Verteilung des Jods zwischen Kohlenstofftetrachlorid und gemischten Lösungen von Kaliumjodid und Salzsäure zu berechnen.

5. Die dekadischen Extinktionskoeffizienten sind für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$ für:

T	20·0°	30·0°
$J_2 = J^{\cdot}$	557	556
J_3^-	1990	1967
J_4^{--}	$4{\cdot}75 \cdot 10^4$	$1{\cdot}81 \cdot 10^4$

6. Beim Vergleich der Extinktionskoeffizienten mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten wird die Vermutung erweckt, dass der Extinktionskoeffizient antibat mit der Beständigkeit des betreffenden Stoffes verläuft.

7. Bei den am meisten jodhaltigen Lösungen sind Anzeichen für die Bildung von Pentajodionen vorhanden.

Ich benutze die Gelegenheit, meinem Assistenten, Herrn Ingenieur E. H. Mynster, der sämtliche hier benutzten Messungen mit gewohnter Ausdauer und Sorgfalt ausgeführt hat, auch hier meinen besten Dank für gute Arbeit auszusprechen.

Kopenhagen, März 1929.

Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte.

IV. Vorausbesprechung der Lichtempfindlichkeit.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem photochemisch-photographischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 29.)

Für die zweite der früher gefundenen beiden Reaktionen bei der Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln wird eine Formel aufgestellt, die auch teilweise kinetisch gedeutet wird. Durch Erwägung der energetischen Verhältnisse bei den betreffenden Reaktionen und der vorhin ermittelten Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung wird der Übergang zur entsprechenden Formel für die Lichtreaktion und somit die Vorausberechnung der Lichtempfindlichkeit ermöglicht.

1. Einleitung.

Vor etwa 17 Jahren haben M. Bodenstein[1]) und ich[2]) unabhängig voneinander zum ersten Male die Frage untersucht, ob das von Einstein aufgestellte sogenannte Äquivalenzgesetz auf photochemische Vorgänge verwendbar sein könnte. Es hat sich dabei gezeigt, dass dies im allgemeinen nicht der Fall ist. Die Quantenempfindlichkeit, also die Anzahl Moleküle, die durch Absorption von einem Lichtquant chemisch umgesetzt wird, schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, von Null bis etwa 10^5, und nur in sehr wenigen Fällen erhält man einen Wert in der Nähe von Eins, wie es ja bei der direkten Verwendbarkeit des Gesetzes eigentlich der Fall sein sollte.

Nichtsdestoweniger sind die meisten der wissenschaftlich arbeitenden Photochemiker nach und nach darüber einig geworden, dass das Einsteinsche Gesetz, das ja für den photoelektrischen Prozess von ausschlaggebender Bedeutung gewesen ist, auch für den primären photochemischen Prozess gültig sein muss, und dass also die gefundenen Abweichungen nur sekundärer Natur sind. Ein grosser Teil der seit 1912 erschienenen Arbeiten innerhalb dieses Gebiets gehen dann auch direkt auf die Auffindung und Erklärung solcher sekundärer Störungen aus[3]).

[1]) M. Bodenstein, Vrhdlg. Physikal. Ges. **15**, 690. 1913. Z. physikal. Chem. 85, 329. 1913. [2]) Chr. Winther, Z. wiss. Photogr. **11**, 92. 1912. [3]) Siehe z. B. die treffliche Übersicht von Allmand, Z. physikal. Chem. **120**, 1. 1926.

Bei dieser Sachlage hat man im allgemeinen nicht daran denken können, eine direkte Vorausberechnung der Lichtempfindlichkeit zu versuchen. In einigen ganz einfachen Fällen haben verschiedene Forscher (Bodenstein, Warburg, Weigert u. a.) versucht, die gefundenen, dann stets kleinen Quantenempfindlichkeiten, durch bestimmte Annahmen über den Mechanismus der betreffenden Teilreaktionen möglichst zwanglos zu deuten. Andere (L. Pusch, Nernst, Noddack) haben umgekehrt durch Wahl geeigneter Akzeptoren dafür gesorgt, dass die nach dem Äquivalenzgesetz im primären Prozess gespaltene Stoffmenge auch im sekundären Prozess quantitativ und ohne Nebenreaktionen umgewandelt wird.

Der einzige mir bekannte Fall, wo bei einer weniger einfachen Reaktion eine Vorausberechnung versucht worden ist, rührt von Bodenstein[1]) her und betrifft die Bildung von Phosgen. Von der Annahme ausgehend, dass der Nutzeffekt der Stosszahl zwischen zwei bestimmten Grenzen liegt, gelangt Bodenstein zu einer oberen und einer unteren Grenze, zwischen welchen die beobachtete Lichtempfindlichkeit liegen soll und auch liegt. Die benutzten Grenzwerte rühren aber von zwei ganz anderen Prozessen her, liegen auch ziemlich weit auseinander, und Bodenstein beurteilt selbst die erzielte Genauigkeit ziemlich niedrig. Immerhin ist diese Arbeit als erster Versuch in dieser Richtung sehr hoch zu schätzen, und wenn es gelänge, den Nutzeffekt für den betreffenden Prozess in unabhängiger Weise zu messen, was nicht ausgeschlossen erscheint[2]), würde eine direkte Vorausberechnung der Lichtempfindlichkeit vielleicht möglich sein.

Im folgenden wird der Versuch gemacht werden, eine solche Vorausberechnung für einen Prozess, dessen Quantenempfindlichkeit stark von Eins abweicht, vorzunehmen. Die verwendete Reaktion ist die Oxydation des Jodwasserstoffs in wässeriger Lösung, eine Reaktion, die in meinem Laboratorium seit 1913 mit stetig verbesserten Hilfsmitteln immer wieder untersucht worden ist. Ein Teil der dadurch gewonnenen Messungen sind zeitweise veröffentlicht worden[3]). Im folgenden wird zunächst die Dunkelreaktion, dann die Lichtreaktion auf Grund neuer Messungen behandelt werden.

---

[1]) Bodenstein, Z. physikal. Chem. **130**, 422. 1927. [2]) Siehe Bodenstein und Lütkemeyer, Z. physikal. Chem. **114**, 208. 1925. [3]) Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. II,, 2, 3. 1920. Z. physikal. Chem. **108**, 237. 1923.

2. Die Dunkelreaktionen.

Die betreffenden Messungen sind schon früher veröffentlicht worden[1]). Es ergab sich, dass die Messungen am einfachsten durch die Gleichung

$$\Delta_{\text{Jod}} = kt + k_1\, tc_{\text{Jod}}$$

gedeutet werden konnten. Es liegen also zwei Reaktionen vor, von welchen die zweite der Jodkonzentration proportional ist, während die erste davon unabhängig ist.

a) Die erste Dunkelreaktion.

Tabelle 1 enthält die Werte für die Konstante k bei 20·0° und 30·0°. Wie es in der vorigen Abhandlung dieser Reihe auseinandergesetzt wurde, ist es bei den hier untersuchten, sehr konzentrierten Lösungen am zweckmässigsten, mit den Molaritäten m (Mol pro 1000 g Wasser) anstatt mit den Konzentrationen c zu rechnen. Die früher gefundenen Werte für k, die damals in Normalitäten ausgedrückt wurden, sind deshalb erstens mit 2 und dann mit dem „Wasserwert" dividiert worden, also die Menge Wasser, die im Liter der Lösung enthalten ist. Die Tabelle enthält: Die Konzentrationen des Kaliumjodids und der Salzsäure, die Molaritäten des Jodions und des Wasserstoffions und für 20·0° und 30·0° die Molarität des gelösten Jods und die Werte für k, also die pro Minute und 1000 g Wasser gebildeten Mole Jod.

Tabelle 1.

c_{KJ}	c_{HCl}	m_{J^-}	$m_{H^\cdot}$	$T = 20{\cdot}0°$		$T = 30{\cdot}0°$	
				$m_{O_2}\cdot 10^3$	$k\cdot 10^6$	$m_{O_2}\cdot 10^3$	$k\cdot 10^6$
0.248	0·989	0·256	1·02	1·14	3·7	0·97	7·5
0·487	0·977	0·507	1·02	1·00	7·9	0·85	13·4
0·954	0·954	1·02	1·02	0·86	8·5	0·73	14·0
1.786	0·915	1·99	1·02	0·71	8·5	0·60	12·4
2·621	0·873	3·06	1·02	0·64	9·0	0·54	16·0
0·954	0·050	1·00	0·052	1·16	1·1	0·98	1·6
0·954	0·125	1·00	0·131	1·09	1·7	0·93	2·5
0·954	0·239	1·00	0·250	1·02	2·8	0·87	4·5
0·954	0·478	1·01	0·504	0·94	5·0	0·80	8·1
0·954	1·910	1·04	2·07	0·78	15·8	0·66	22·9
0·954	2·861	1·06	3·17	0·77	19·5	0·65	32·2
0·248	0·248	0·252	0·252	1·13	0·7	0·96	1·5
0·487	0·487	0·505	0·505	1·00	3·0	0·85	5·8
1·860	1·860	2·13	2·13	0·72	15·0	0·61	23·5
2·426	2·426	2·92	2·92	069	18·6	0·59	35·3
0·954	0·954	1·02	1·02	0·52	3·4	0·44	6·4
0·954	0·954	1·02	1·02	0·18	0·8	0·15	1·3

[1]) Z. physikal. Chem. **108**, 245. 1923.

b) Die zweite Dunkelreaktion.

Tabelle 2 enthält zunächst die Konzentrationen des Kaliumjodids und der Salzsäure. Weiter für 20·0° und 30·0° die mittleren Molaritäten des Jods in der Lösung, sowie die gefundenen und berechneten (siehe unten) Werte für k_1. Die Zahlen bedeuten wie oben die pro Minute und 1000 g Wasser gebildeten Mole Jod für $m_{Jod} = 1$. Die mittleren Molaritäten des Jods sind den originalen Versuchsprotokollen entnommen worden.

Tabelle 2.

c_{KJ}	c_{HCl}	m_{J^-}	$T = 20·0°$			$T = 30·0°$		
			$m_{Jod} \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^4$		$m_{Jod} \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^4$	
				gef.	ber.		gef.	ber.
0·954	0·954	1·02	0·75	19	21	0·68	47	52
1·786	0·915	1·99	0·99	39	37	0·87	105	90
2·621	0·873	3·06	1·15	43	49	1·25	111	122
0·954	1·910	1·04	1·52	26	24	1·26	64	57
0·954	2·861	1·06	1·88	27	25	1·90	81	61
1·860	1·860	2·13	1·99	59	39	1·60	94	103
2·426	2·426	2·92	2·55	55	49	2·50	108	130
0·954	0·954	1·02	0·91	12	13	0·90	23	32
0·954	0·954	1·02	0·36	6	8	0·38	19	18

Die vorletzte Reihe entspricht Versuchen, bei welchen eine Mischung gleicher Volumina Sauerstoff und Luft verwendet wurde, die letzte Reihe solche, bei welchen Luft durchgeleitet wurde. In den übrigen Fällen wurde Sauerstoff verwendet (siehe Tabelle 1). Für die Lösungen, die verdünnter als $^1/_1$ norm. sind (Tabelle 1), wurde es nicht versucht, die k_1-Werte zu bestimmen.

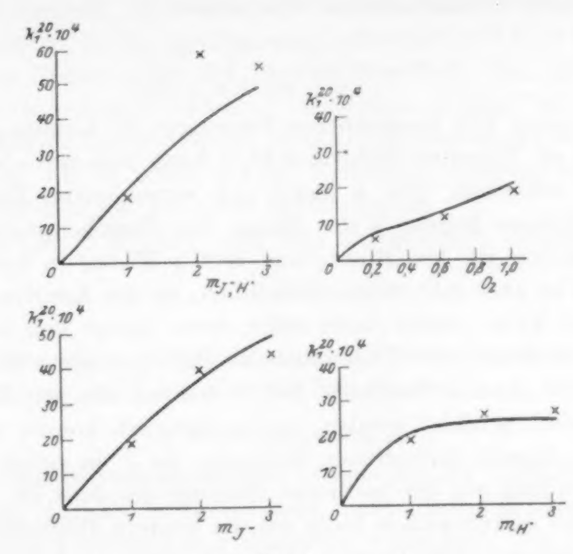
Die gefundenen k_1-Werte lassen sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$k_1 = \frac{a_1 \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{Jod}}},$$

wo a_1 und b_1 Konstanten sind. Gefunden wurde:

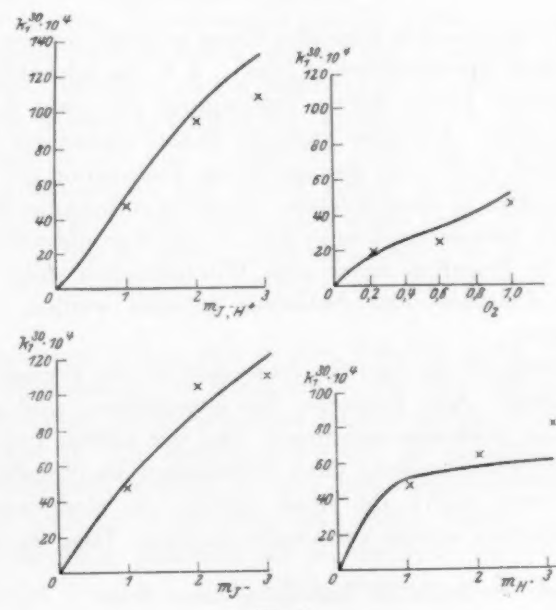
T	20·0°	30·0°
a_1	$3·65 \cdot 10^{-2}$	$7·12 \cdot 10^{-2}$
b_1	$2·50 \cdot 10^{-2}$	$2·70 \cdot 10^{-2}$.

Die berechneten Werte sind in Tabelle 2 unter „ber." und in Fig. 1 (20°) und Fig. 2 (30°) aufgeführt. Zur Beurteilung der Übereinstimmung ist zu bedenken, dass die Grösse $k_1 c_{Jod}$ nur eine kleine Korrektionsgrösse darstellt, die die geringe Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit von der nullten Ordnung ausdrücken soll.



$k_1^{20} \cdot 10^4$
60
50
40
30
20
10
0
1
2
3
$m_{J^-, H^\cdot}$
$k_1^{20} \cdot 10^4$
40
30
20
10
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
O_2
$k_1^{20} \cdot 10^4$
50
40
30
20
10
0
1
2
3
m_{J^-}
$k_1^{20} \cdot 10^4$
40
30
20
10
0
1
2
3
$m_{H^\cdot}$

Fig. 1.



$k_1^{30} \cdot 10^4$
140
120
100
80
60
40
20
0
1
2
3
m_{J^-, H^+}
$k_1^{30} \cdot 10^4$
120
100
80
60
40
20
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
O_2
$k_1^{30} \cdot 10^4$
120
100
80
60
40
20
0
1
2
3
m_{J^-}
$k_1^{30} \cdot 10^4$
100
80
60
40
20
0
1
2
3
$m_{H^\cdot}$

Fig. 2.

Die zweite Dunkelreaktion wird somit:

$$k_1\, m_{Jod} = \frac{a_1 \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{Jod}}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{Jod}}}.$$

Da in allen hier besprochenen Lösungen die Jodmenge fast ausschliesslich als Trijodion vorhånden ist[1]), kann man unbedenklich $m_{J_3^-}$ statt m_{Jod} schreiben. Für k lassen sich verschiedene Möglichkeiten denken. Erstens konnte k die Menge des Zwischenprodukts, etwa HJO_3, bedeuten, die pro Minute und 1000 g Wasser in Jod gespalten wird. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, da der Ausdruck $\sqrt{k}$ dann keinen Sinn hätte, selbst dann nicht, wenn einige von den aussenstehenden Jodionen oder Trijodionen zu Hilfe gezogen wurden. Dann konnte k die Anzahl Moleküle Jod bedeuten, die pro Minute und 1000 g Wasser gebildet werden, und schliesslich konnte es die entsprechende Anzahl Jodkationen bedeuten, da $J^{\cdot}$ ja sicher das letzte Zwischenprodukt vor der endlichen Bildung des Jods ist. Aus Analogie mit der Lichtreaktion halte ich die letztere Möglichkeit für die wahrscheinlichere. Die Formel lässt sich dann in folgender Weise schreiben:

$$k_1\, m_{Jod} = \frac{a_1 \sqrt{m_{J^{\cdot}} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{J_3^-}}}{b_1 + m_{J^-} \cdot \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}}}.$$

Diese Formel kann in folgender Weise gedeutet werden. Im Zähler steht unter dem Wurzelzeichen $m_{J^{\cdot}} \cdot m_{J^-}^2$, d. h. das sehr aktive, energiereiche Jodkation bildet durch Vereinigung mit zwei Jodionen ein aktives Trijodion. Aus dem auch im Zähler stehenden Jodion und Trijodion bildet sich[2]) eine geringe Menge Tetrajodion (J_4^-), das vom aktiven Trijodion in einer solchen, vorläufig unbekannten Weise angegriffen wird, dass dadurch mehr Jod als vorher gebildet wird. Warum das aktivierte Trijodion unter dem Wurzelzeichen steht, ob daraus zwei aktive Jodionen oder Jodatome gebildet werden, vermag ich nicht zu sagen.

Merkwürdig ist es, dass der Sauerstoff in der Formel überhaupt nicht vorkommt. Alle Versuche, ihn einzuführen, sind gescheitert, und man muss wohl also annehmen, dass das aktive Trijodion (oder ein Spaltprodukt desselben) dem Tetrajodion in irgendeiner Weise seine Elektronen raubt, die dann nachher in einer zweiten, sehr schnellen Reaktion wieder verbraucht werden. Dass dabei eine Re-

---

[1]) Siehe die vorhergehende Abhandlung dieser Reihe. [2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung dieser Reihe.

aktionskette entsteht, lässt sich mit Sicherheit aus den Bestrahlungsversuchen folgern, da die Quantenempfindlichkeit weit über Eins liegt.

Auch im Nenner steht das Produkt $m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}$, das auf die Bildung des Tetrajodions hindeutet. Im übrigen möchte ich aber vorziehen, die nähere Erörterung des Reaktionsmechanismus der Zukunft zu überlassen, um so mehr, als die Kenntnis desselben für die folgenden Entwicklungen gar nicht notwendig ist.

Für die Zeit t Minuten wird also die gesamte Dunkelreaktion:

$$\varDelta_t = kt + \frac{a_1 \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{\mathrm{Jod}} \cdot t}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{\mathrm{Jod}}}},$$

wobei das Produkt $k \cdot m_{J^-}^2$ ein Mass ist für die während einer Minute aus Jodkationen gebildeten aktiven Trijodionen.

3. Die Lichtreaktion.

Da die früher veröffentlichten Messungen der Lichtempfindlichkeit für eine eingehende Berechnung nicht genügend genau waren, wurden sie mit verbesserten Hilfsmitteln wiederholt. Die verwendete Technik war im grossen und ganzen der früher beschriebenen (Quarz-Quecksilberdampflampe-Monochromator-Energiemessung mit Thermosäule) gleich, nur wurde sie insofern verbessert, dass die Bestrahlungsküvette jetzt in einen Thermostaten gestellt wurde, so dass die Messungen für genau 20·0° und 30·0° gelten. Der Sauerstoff (bzw. Luft), der sowohl zur Oxydation als zur Rührung in schnellen Strom durchgeleitet wurde, musste in einigen der Messungen ein bis drei Waschflaschen passieren, die mit verdünnter Jodlösung beschickt waren. Diese Vorsichtsmassregel hat jedoch keinen nennenswerten Unterschied hervorgebracht. Die Lösungen wurden stets vorbestrahlt, um vom Anfang an eine so grosse Jodkonzentration zu haben, dass die Absorption, die ja ohnehin sehr stark ist, überall vollständig sein konnte.

Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 3 bis 18. Obenan stehen: die Wellenlänge, die Temperatur, die Zeit, die Schichtdicke, Sauerstoff oder Luft, die Molarität des Jodions und des Wasserstoffions und die Grösse kt. Die Reihen enthalten: die Energiemengen (eingefallen = absorbiert), sowohl in Erg pro Quadratzentimeter und Sekunde, als auch in Molquanten pro 1000 g Wasser und Minute. Dann die anfängliche Molarität des m_0 des Jods und die gefundene und berechnete Zunahme $\varDelta$ des Jods, ebenfalls in Molaritäten ausgedrückt.

Für die Tabellen 3 bis 14 gelten: Zeit = 50 Minuten, Schichtdicke = 1·0 cm, Sauerstoff.

Tabelle 3.

$\lambda = 436\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 1{\cdot}02,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
43.5	10·2	0·68	1·88	1·66
44·7	10·5	0·71	1·68	1·66
45·1	10·6	0·70	2·09	1·66
45.0	10·6	1·86	1·85	2·28
51.2	12·0	0.90	2·02	1·86
46·6	11.0	1·31	1·74	2·14
42.4	10·0	1·08	1·70	2·08
43·0	10·1	1·46	1·73	1·94
42·7	10·0	1·50	1·68	2·13
44·9	10.6	1·49	1·80	2·14
	10·6		1·82	1·96

Tabelle 4.

$\lambda = 436\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 3{\cdot}06,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
41·1	10·6	0·68	2·35	2·44
39·9	10·3	0·89	2·35	2·56
51·9	13·4	0·81	2·51	2·66
41·7	10·8	1·16	2·40	2·80
40·9	10·6	1·00	2·54	2·66
35·6	9·2	0·90	2·36	2·48
44·8	11·6	0·84	2·40	2·61
46·7	12·0	1·10	2·36	2·80
	11·1		2·41	2·63

Tabelle 5.

$\lambda = 436\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 1{\cdot}06,\ m_{H^\cdot} = 3{\cdot}17,\ kt = 0{\cdot}98 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
43·2	10·6	1·54	3·85	3·68
43·2	10·6	0·88	3·66	3·25
43·9	10·7	1·66	3·85	3·74
43·6	10·6	1·44	3·59	3·58
49·7	12·1	1·32	3·76	3·60
46·8	11·4	1·38	3·90	3·60
47·9	11·7	1·13	3·81	3·45
50·3	12·3	1·31	3·99	3·60
	11·3		3·80	3·56

Tabelle 6.

$\lambda = 436\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 2{\cdot}92,\ m_{H^\cdot} = 2{\cdot}92,\ kt = 0{\cdot}93 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
45·1	12·0	1·03	3·94	4·12
48·3	12·0	1·32	4·14	4·56
47·7	12·7	1·38	4·05	4·56
52·7	14·0	1·30	4·15	4·59
52·4	14·0	0·94	4·24	4·32
47·4	12·6	1·11	4·31	4·36
49·7	13·2	1·21	4·03	4·50
44·0	11·7	1·22	3·91	4·35
45·0	12·0	1·20	4·11	4·37
	12·8		4·10	4·41

Tabelle 7.

$\lambda = 366\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 0{\cdot}256,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}185 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
228·9	42·3	0.12	0·44	0·39
236·9	43·8	0·14	0·51	0·40
244·1	45·1	0·13	0·44	0·39
233·2	43·1	0·12	0·47	0·39
	43·6		0·47	0·39

Tabelle 8.

$\lambda = 366\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 1{\cdot}00,\ m_{H^\cdot} = 0{\cdot}250,\ kt = 0{\cdot}14 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
269·8	52·2	0·16	1·03	0·69
268·9	52·0	0·10	0·91	0·63
267·0	51·8	0·10	0·91	0·63
264·9	51·4	0·13	1·03	0·65
	51·9		0·97	0·65

Tabelle 9.

$\lambda = 366\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0°,\ m_{J^-} = 0{\cdot}252,\ m_{H^\cdot} = 0{\cdot}252,\ kt = 0{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
256·3	48·0	0·10	0·18	0·10
249·3	46·4	0·11	0·15	0·10
242·3	45·4	0·09	0·12	0·10
247·7	46·4	0·15	0·15	0·11
	46·6		0·15	0·10

Tabelle 10.

$\lambda = 366\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0^\circ,\ m_{J^-} = 1{\cdot}02,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
		a.		
263·0	51·8	0·70	1·96	2·10
278·5	54·9	0·52	2·14	1·99
267·0	52·6	0·48	1·93	1·95
306·5	60·4	0·47	2·00	1·96
285·1	56·2	0·43	1·62	1·92
259·1	51·0	0·31	1·94	1·81
240·6	47·4	0·27	1·80	1·74
234·6	46·3	0·30	1·97	1·77
253·7	50·0	0·29	2·03	1·79
247·7	48·7	0·27	2·08	1·75
	51·93		1·95	1·88
		b.		
124·7	24·6	0·44	1·76	1·76
118·4	23·4	0·61	1·84	1·87
120·9	23·8	0·37	1·44	1·70
105·7	20·8	0·32	1·42	1·64
129·2	25·5	0·37	1·22	1·73
110·2	21·7	0·31	1·80	1·65
105·6	20·8	0·35	1·80	1·67
99·6	19·6	0·39	1·63	1·68
118·5	23·3	0·31	2·07	1·66
96·6	19·0	0·28	1·59	1·57
92·9	18·3	0·21	1·81	1·51
93·3	18·4	0·34	1·73	1·61
	21·6		1·68	1·67
		c.		
40·1	7·9	0·19	1·28	1·30
54·7	10·8	0·38	1·58	1·53
51·0	10·0	0·48	1·59	1·56
54·3	10·7	0·31	1·50	1·47
33·5	6·6	0·25	1·30	1·31
39·5	7·8	0·23	1·41	1·33
40·3	8·0	0·32	1·38	1·40
37·0	7·3	0·31	1·36	1·38
42·1	8·3	0·26	1·32	1·38
31·4	6·2	0·29	1·22	1·33
	8·4		1·39	1·40

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
		d.		
14·7	2·9	0·33	1·10	1·16
14·1	2·8	0·29	1·12	1·14
13·2	2·6	0·33	1·08	1·15
14·8	2·9	0·36	1·05	1·19
13·3	2·6	0·27	1·12	1·11
13·8	2·7	0·26	1·11	1·10
14·8	2·9	0·34	1·06	1·18
14·5	2·9	0·36	1·20	1·19
15·0	3·0	0·32	1·20	1·18
14·8	2·9	0·30	1·12	1·16
	2·8		1·12	1·16

Tabelle 11.

$\lambda = 313\ \mu\mu,\ T = 20{\cdot}0^\circ,\ m_{J^-} = 1{\cdot}02,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
40·8	6·9	0·97	1·36	1·78
41·0	6·9	0·60	1·34	1·57
40·0	6·7	0·49	1·34	1·49
41·3	6·9	0·59	1·36	1·55
41·0	6·9	0·44	1·36	1·45
41·5	7·0	0·47	1·44	1·47
40·5	6·8	0·38	1·44	1·43
43·8	7·4	0·48	1·40	1·49
41·5	7·0	0·53	1·33	1·52
42·3	7·1	0·44	1·26	1·47
	7·0		1·36	1·52

Tabelle 12.

$\lambda = 436\ \mu\mu,\ T = 30{\cdot}0^\circ,\ m_{J^-} = 1{\cdot}02,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
38·1	9·0	1·29	2·05	2·34
40·8	9·6	1·27	2·02	2·37
40·3	9·5	1·21	1·92	2·34
39·1	9·2	1·33	1·87	2·36
39·1	9·2	1·02	1·95	2·20
37·3	8·8	1·74	2·03	2·53
38·5	9·1	1·22	2·14	2·30
38·6	9·1	0·84	2·01	2·10
38·8	9·1	1·62	2·08	2·50
40·7	9·6	1·56	2·05	2·50
43·1	10·2	1·37	2·02	2·52
	9·3		2·01	2·38

Tabelle 13.

$\lambda = 366\ \mu\mu,\ T = 30{\cdot}0^\circ,\ m_{J^-} = 1{\cdot}02,\ m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02,\ kt = 0{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\Delta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
		a.		
225·1	44·3	0·27	2·20	2·31
273·2	53·8	0·28	2·49	2·38
247·7	48·7	0·33	2·25	2·38
253·1	49·9	0·34	2·55	2·40
291·0	57·4	0·34	2·48	2·47
257·7	50·7	0·37	2·41	2·45
264·9	52·2	0·38	2·23	2·45
285·1	56·1	0·42	3·31	2·53
293·3	57·8	0·43	2·23	2·55
256·3	50·6	0·58	2·32	2·63
	52·2		2·35	2·46
		b.		
127·8	25·2	0·35	2·53	2·15
130·7	25·8	0·27	2·23	2·10
135·9	26·8	0·34	2·16	2·16
123·8	24·4	0·41	2·22	2·19
120·7	23·8	0·37	2·42	2·16
112·9	22·2	0·27	2·15	2·04
114·1	22·5	0·32	1·84	2·10
107·3	21·2	0·37	1·90	2·13
103·6	20·4	0·27	1·93	2·01
99·6	19·6	0·28	1·91	2·00
	23·2		2·13	2·10
		c.		
47·5	9·4	0·43	1·85	1·86
49·1	9·7	0·37	1·70	1·83
45·2	8·9	0·33	1·78	1·76
44·9	8·9	0·46	1·78	1·86
47·5	9·4	0·44	1·70	1·87
47·4	9·4	0·27	1·67	1·77
43·0	8·5	0·74	2·29	2·02
38·4	7·6	0·34	1·71	1·72
44·1	8·7	0·21	1·50	1·67
34·5	6·8	0·32	1·53	1·69
33·4	6·6	0·26	1·34	1·62
35·3	7·0	0·76	2·64	1·98
	8·4		1·79	1·80

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
		d.		
16·1	3·2	0·46	1·64	1·56
13·6	2·7	0·30	1·14	1·40
15·6	3·1	0·27	1·38	1·42
16·0	3·2	0·36	1·20	1·49
18·3	3·6	0·31	1·46	1·49
18·0	3·5	0·41	1·56	1·55
13·6	2·7	0·36	1·32	1·44
13·1	2·6	0·31	1·23	1·41
11·8	2·3	0·41	1·17	1·43
11·8	2·3	0·26	1·17	1·34
15·4	3·0	0·28	1·18	1·43
	2·9		1·31	1·45

Tabelle 14. $\lambda = 313\ \mu\mu$, $T = 30{\cdot}0°$,
$m_{J^-} = 1{\cdot}02$, $m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02$, $kt = 0{\cdot}70 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
43·6	7·3	0·49	1·61	1·82
40·9	6·9	0·38	1·63	1·72
47·3	8·0	0·49	1·86	1·84
46·8	7·9	0·58	1·96	1·90
42·8	7·2	0·56	1·58	1·86
39·4	6·6	0·77	1·54	1·96
41·4	7·0	0·47	1·63	1·78
44·0	7·4	0·34	1·84	1·71
43·1	7·2	0·87	2·08	2·02
46·0	7·7	0·56	1·93	1·90
47·3	8·0	0·40	1·84	1·79
43·9	7·4	0·29	1·66	1·69
41·3	6·9	0·64	1·88	1·91
	7·4		1·77	1·84

Tabelle 15. Zeit = 50 Minuten, Schichtdicke = 2·0 cm, Sauerstoff.
$\lambda = 436\ \mu\mu$, $T = 20{\cdot}0°$, $m_{J^-} = 1{\cdot}02$, $m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02$, $kt = 0{\cdot}43 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	$\varDelta \cdot 10^3$	
			gef.	ber.
42·4	5·0	1·93	1·38	2·08
45·7	5·4	1·40	1·42	1·90
43·6	5·1	1·20	1·36	1·79
42·3	5·0	0·94	1·25	1·67
41·9	4·9	0·92	1·20	1·66
42·2	5·0	0·90	1·18	1·64
	5·1		1·30	1·79

Tabelle 16. $\lambda = 366\ \mu\mu$, $T = 20{\cdot}0°$, Zeit = 25 Minuten, Schichtdicke = 1 cm, Sauerstoff. $m_{J^-} = 1{\cdot}02$, $m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02$, $kt = 0{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	⊿ · 10³	
			gef.	ber.
258·3	50·9	0·24	1·06	0·68
227·2	44·6	0·30	0·97	0·70
218·5	43·0	0·29	0·95	0·70
219·0	43·1	0·29	0·90	0·70
263·5	51·8	0·21	0·92	0·66
249·6	49·0	0·28	1·02	0·70
253·0	49·7	0·21	1·03	0·66
	49·4		0·98	0·69

Tabelle 17. $\lambda = 366\ \mu\mu$, $T = 20{\cdot}0°$, Zeit = 50 Minuten, Schichtdicke = 1 cm, Luft. $m_{J^-} = 1{\cdot}02$, $m_{H^\cdot} = 1{\cdot}02$, $kt = 0{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$.

Erg cm²/Sek.	$E \cdot 10^7$	$m_0 \cdot 10^3$	⊿ · 10³	
			gef.	ber.
236·0	46·5	0·08	0·45	0·23
199·2	39·3	0·10	0·48	0·23
253·9	50·0	0·33	0·43	0·35
260·3	51·2	0·33	0·34	0·34
237·5	46·7	0·40	0·29	0·37
240·2	47·3	0·40	0·41	0·37
230·7	45·4	0·28	0·41	0·33
273·1	53·7	0·30	0·45	0·34
	48·8		0·41	0·32

Tabelle 18 enthält sämtliche Mittelwerte.

Tabelle 18.

	Wellenlänge	m_{J^-}	$m_{H^\cdot}$	Zeit	Schichtdicke	$T = 20{\cdot}0°$			$T = 30{\cdot}0°$		
						$E \cdot 10^7$	⊿ · 10³		$E \cdot 10^7$	⊿ · 10³	
							gef.	ber.		gef.	ber.
Sauerstoff	436	1·02	1·02	50	1·0	10·6	1·82	1·96	9·3	2·01	2·38
„	436	3·06	1·02	50	1·0	11·1	2·41	2·63	—	—	—
„	436	1·06	3·17	50	1·0	11·3	3·80	3·56	—	—	—
„	436	2·92	2·92	50	1·0	12·8	4·10	4·41	—	—	—
„	436	1·02	1·02	50	2·0	5·1	1·30	1·79	—	—	—
„	366	0·256	1·02	50	1·0	43·6	0·47	0·39	—	—	—
„	366	1·00	0·250	50	1·0	51·9	0·97	0·65	—	—	—
„	366	0·252	0·252	50	1·0	46·6	0·15	0·10	—	—	—
„	366	1·02	1·02	50	1·0	51·9	1·95	1·88	52·2	2·35	2·46
„	366	1·02	1·02	50	1·0	21·6	1·68	1·67	23·2	2·13	2·10
„	366	1·02	1·02	50	1·0	8·4	1·39	1·40	8·4	1·79	1·80
„	366	1·02	1·02	50	1·0	2·8	1·12	1·16	2·9	1·31	1·45
„	366	1·02	1·02	25	1·0	49·4	0·98	0·69	—	—	—
Luft	366	1·02	1·02	50	1·0	48·8	0·41	0·32	—	—	—
Sauerstoff	313	1·02	1·02	50	1·0	7·0	1·36	1·52	7·4	1·77	1·88

Es zeigt sich nun, dass die gesamte Zunahme des Jods während der Bestrahlung durch die folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$\Delta = kt + \frac{a_1 t \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{\text{Jod}} + a_2 t \sqrt{E} \cdot m_{J^-} \cdot m_{\text{Jod}}}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{\text{Jod}}} + b_2 \sqrt{\frac{E \cdot m_{J^-} \cdot m_{\text{Jod}}}{k}}}.$$

Wird E gleich Null gesetzt, geht diese Formel in die oben für die Dunkelreaktion aufgestellte über.

Der Aufbau dieser Formel besagt zunächst, dass die Reaktion kt — die direkte Oxydation des Jodions — von der Bestrahlung vollkommen unabhängig ist, was damit gut übereinstimmt, dass das Jodion für die hier verwendeten Wellenlängen nicht merkbar absorbiert. Die zweite Dunkelreaktion $k_1 m_{\text{Jod}}$, die oben auf die spontane Bildung von aktiven Trijodionen zurückgeführt wurde, steht dagegen auf der gleichen Stufe, wie die spezielle Lichtreaktion.

Nun ist aber zu bedenken, dass diese zweite Dunkelreaktion durch die ganze Flüssigkeit hindurch stattfindet, wogegen das Licht in diesen stark absorbierenden Lösungen nur ganz wenig in die Flüssigkeit eindrängt. Wie ich früher[1]) nachgewiesen habe, steigt die Geschwindigkeit der Lichtreaktion mit zunehmender Rührung bis zu einem oberen Grenzwert. Es wird vorläufig vorausgesetzt, dass dieser obere Grenzwert in den hier gegebenen Messungen erreicht worden ist, vielleicht jedoch mit Ausnahme der Versuche, wo die Schichtdicke gleich 2 cm war. Das Licht wird fast ausschliesslich von den Trijodionen absorbiert, die dadurch aktiviert werden. Die Gleichartigkeit der beiden Ausdrücke im Zähler besagt dann, dass bei genügender Rührung die durch Bestrahlung erworbene Aktivität der Trijodionen so lange erhalten wird, dass die betreffenden Trijodionen durch die ganze Flüssigkeit verteilt werden können, bevor sie ihre Aktivität verlieren, oder anders gesagt, dass die Kettenbildung so lange dauert, dass die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht Zeit genug hat, um währenddessen mit der übrigen Flüssigkeit vollkommen vermischt zu werden. Bei ungenügender Rührung verbleiben die Ketten dagegen einander so nahe, dass sie sich gegenseitig beeinflussen und verkürzen.

Bei Betrachtung der beiden Ausdrücke im Zähler

Dunkelreaktion	Lichtreaktion
$\sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{J_3^-}$	$\sqrt{E} \cdot m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}$

sieht man, dass $\sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2$ äquivalent ist $\sqrt{E}$.

[1]) Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 2, 2. 1920.

Durch die Absorption werden die Trijodionen aktiviert. Deshalb habe ich oben die Grösse k hier mit $J^{\cdot}$ identifiziert, wodurch $\sqrt{k \cdot m_{J^-}^2}$ gleich $\sqrt{m_{J_3^-}}$ wird.

Aus der Änderung der Gleichgewichtskonstante

$$K_1 = \frac{m_{J^{\cdot}} \cdot m_{J^-}^2}{m_{J_3^-}}$$

mit der Temperatur[1]) wird die Wärmeentwicklung bei der Bildung eines Trijodions aus einem Jodkation und zwei Jodionen zu 3136 cal berechnet, also jedenfalls eine sehr geringe Grösse. Die Bildung des Tetrajodions aus Trijodion und Jodion verbraucht aber, wie aus dem Temperaturkoeffizienten der Konstante

$$K_5 = \frac{m_{J_3^-} \cdot m_{J^-}}{m_{J_4^{--}}}$$

hervorgeht[1]), 22353 cal. Die Energie des aktivierten Trijodions ist also zu klein, um die Bildung des Tetrajodions zu erzwingen.

Dagegen sind die Quanten bekanntlich sehr grosse Energiemengen. Sie betragen für die Wellenlängen

$$\begin{aligned} 436\ \mu\mu &= 65150 \text{ cal} \\ 366\ \text{,,} &= 77600\ \text{,,} \\ 313\ \text{,,} &= 90760\ \text{,,} \end{aligned}$$

sind also jedenfalls gross genug, um die Bildung des Tetrajodions hervorzurufen[2]).

Der Unterschied zwischen der Lichtreaktion und der zweiten Dunkelreaktion soll hiernach darin bestehen, dass die durch Licht aktivierten Trijodionen energiereich genug sind, um Tetrajodionen erst zu bilden und dann zu zerstören, wogegen die im Dunkeln aktivierten nur die relativ unbeständigen Tetrajodionen anzugreifen vermögen. Es wird dann die Grösse

$$\sqrt{E} \cdot m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}$$

äquivalent mit

$$(\sqrt{k} \cdot m_{J^-}) \cdot m_{J_4^{--}},$$

die wieder gleich ist

$$(\sqrt{k} \cdot m_{J^-}) \cdot \frac{m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}}{K_5},$$

[1]) Siehe die vorige Abhandlung dieser Reihe.

[2]) Beim Vergleich der Quantenenergien mit der Bildungswärme des Tetrajodions berechnet sich die grösste, noch wirksame Wellenlänge zu 1231 $\mu\mu$. Es stimmt dies sehr gut damit überein, dass die Herren A. Berthoud und G. Nicolet (Helv. chim. Acta **10**, 475. 1927) für rotes Licht eine sehr merkbare Lichtempfindlichkeit gefunden haben.

wo K_5 aus der Änderung der Extinktion mit der KJ-Konzentration berechnet werden kann. Also wird, in der Formel für die gesamte Reaktion,

$$a_2 = a_1 \cdot K_5.$$

Im Nenner muss in gleicher Weise die Grösse

$$m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{J_3^-}} = m_{J^-} \sqrt{m_{J_4^-} \cdot K_5}$$

durch

$$\sqrt{\frac{E\, m_{J^-}\, m_{J_3^-} \cdot K_5}{k}}$$

ersetzt werden. Die Formel für die gesamte Reaktion wird hiernach:

$$\varDelta = kt + a_1 t\, m_{J^-} \cdot m_{\mathrm{Jod}} \frac{K_5 \sqrt{E} + \sqrt{k} \cdot m_{J^-}}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{\mathrm{Jod}}} + \sqrt{\frac{E \cdot m_{\mathrm{Jod}} \cdot m_{J^-} \cdot K_5}{k}}}.$$

Unter der Voraussetzung, dass

1. jedes absorbierende Trijodion aktiviert wird (Äquivalenzgesetz),

2. die durch Bestrahlung aktivierten Trijodionen direkt die Mischung von Jodionen und Trijodionen umwandeln können, während die im Dunkeln aktivierten nur mit den Tetrajodionen reagieren können,

3. dass die Rührung genügend stark ist, um das Kettenreaktionsfeld homogen zu halten, und

4. dass die Kettenlänge im Licht und im Dunkeln denselben Wert hat, *lässt sich also die Geschwindigkeit der Lichtreaktion prinzipiell aus derjenigen der Dunkelreaktion in Verbindung mit Absorptionsmessungen quantitativ berechnen*[1]).

Die Grössen k sind in Tabelle 1, die Konstanten a_1 und b_1 oben auf S. 318 aufgeführt. K_5 sollte eigentlich aus den Absorptionsmessungen in Verbindung mit a_1 berechnet werden. Es ist aber vorläufig nicht möglich gewesen, a_1 mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, und die Konstante a_2 wurde deshalb direkt aus den Messungen der Lichtgeschwindigkeit für die Wellenlänge 366 $\mu\mu$ und die 1 norm. Lösung berechnet, und dann nachher $K_5 = a_2 : a_1$. Wie es früher[2]) gezeigt wurde, gibt die in dieser Weise bestimmte K_5 den

[1]) Vor 2 Jahren haben die Herren A. Berthoud und G. Nicolet (Helv. chim. Acta **10**, 475. 1927) unsere Messungen der Dunkelgeschwindigkeit kritisiert. Wenn es sich nun zeigt, dass es eben von diesen Messungen aus möglich ist, die Lichtgeschwindigkeit zu berechnen, dürfte diese Kritik wohl damit erledigt sein.

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung dieser Reihe.

beobachteten Extinktionen sehr gut wieder. Bei dieser Berechnungsart ist es kein Wunder, dass die gefundenen und die berechneten Werte für 366 $\mu\mu$ und die 1 norm. Lösung sehr gut übereinstimmen. Es kommt also darauf an, ob diese Übereinstimmung sich auch auf die Änderung der Konzentrationen der verschiedenen Stoffe, der Zeit, der Temperatur, der Wellenlänge und der Schichtdicke erstreckt.

Die berechneten Werte sind in den Tabellen 3 bis 18 unter „ber." und Fig. 3 (für 20·0°) aufgeführt. Sie sind in folgender Weise ge-

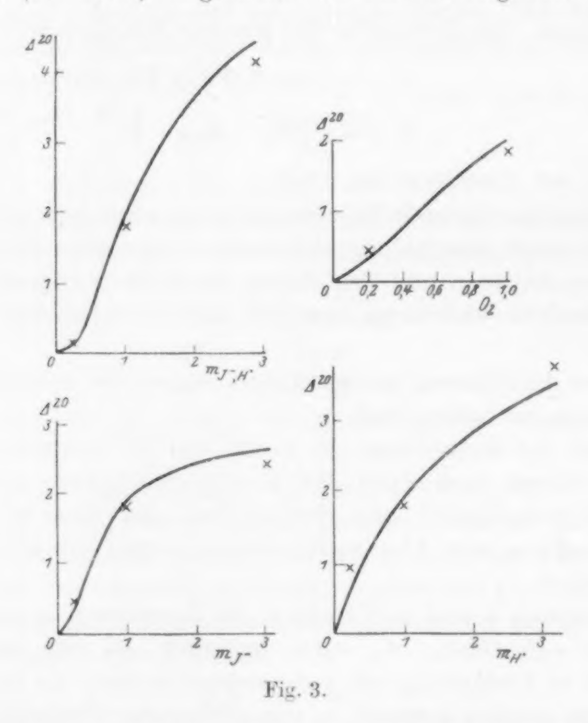


Fig. 3.

wonnen worden. Zunächst wurde aus der anfänglichen Jodmolarität m_0 und der Dunkelreaktion kt die erste mittlere Jodmolarität m'_{Jod}

$$m'_{\text{Jod}} = \frac{2\,m_0 + kt}{2}$$

gefunden. Mit Hilfe davon wurde die erste Differenz Δ' aus der vollständigen Formel berechnet. Danach konnte die zweite mittlere Jodmolarität m''_{Jod} gleich

$$m''_0 = \frac{2\,m_0 + \Delta'}{2}$$

berechnet werden, mit dieser die zweite Differenz usw., bis sich die Werte bei erneuter Durchrechnung nicht länger änderten[1]).

Zur Beurteilung der Übereinstimmung ist folgendes zu bedenken:

Die unvermeidliche Ungenauigkeit bei der Energiemessung fällt nicht viel ins Gewicht, da die Energie sowohl im Zähler wie in einem bedeutenden Teil des Nenners vorkommt, und zudem nur in der Quadratwurzel. Um so mehr kommt es auf die anderen Grössen an. Die Geschwindigkeitskonstante k, die von der ersten Dunkelreaktion herrührt, hat einen recht grossen Einfluss auf dem letzten Glied im Nenner, der gewöhnlich weit grösser als die beiden anderen ist, und dadurch den Wert des Bruches wesentlich bestimmt. Da es aber ohne Kenntnis zu den Aktivitäten der Ionen in den verwendeten Lösungen nicht möglich ist, eine kinetisch begründete Formel für k aufzustellen, um korrigierte Werte für diese Grösse zu erhalten, muss man sich mit den direkt gemessenen Werten begnügen, die natürlich mehr oder weniger fehlerhaft sind, wie die Durchsicht der Tabelle 1 es direkt zeigt.

Noch wichtiger sind die Grössen m_{Jod}, die ja von der Anfangstitrierung m_0 aus errechnet werden, und folglich von der Genauigkeit derselben abhängig sind. Da jedesmal 5 cm³ der Lösung mit 0·01 norm. Natriumthiosulfat titriert wurden, geben die in den Tabellen stehenden Werte für m_0 direkt die Anzahl Kubikzentimeter an, die dabei verbraucht wurden. Es sind überall sehr kleine Grössen, so dass die prozentische Genauigkeit nur bescheiden sein kann.

So viel über die berechneten Werte. Die gefundenen Werte sind Differenzen aus je zwei Titrierungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen. Auch hier geben die Zahlen direkt die entsprechende Anzahl Kubikzentimeter 0·01 norm. Thiosulfat an. Dabei ist noch zu bedenken, dass die meisten der Lösungen so stark sauer sind, dass sie vor der Titrierung teilweise neutralisiert werden müssen, und dass der Umschlag wegen der grossen Kaliumjodidkonzentration sehr langsam erfolgt, so dass die ganze Titrierung nicht besonders genau sein kann.

Zu der Zeit, als die rechnerische Behandlung der Reaktion durchgeführt wurde, lagen nur die Messungen für die konzentrierteren Lösungen von 1 norm. aufwärts vor, und es wurden deshalb solche Werte für die Konstanten gewählt, dass die damals bekannten Empfindlich-

[1]) Bei diesen ziemlich langwierigen Berechnungen habe ich mich der eifrigen Mitarbeit des Herrn Dr. S. Palitzsch erfreuen können, wofür ich ihm auch hier meine Dankbarkeit ausdrücke.

keitswerte damit dargestellt werden konnten. Wie oben bemerkt, wurden dabei besonders die Werte für die 1 norm. Lösung und 366 $\mu\mu$ zugrunde gelegt. Erst nachher wurden die verdünnteren Lösungen gemessen, wobei sich ergab, dass die berechneten Werte hier überall kleiner als die beobachteten sind. Absolut genommen sind die Differenzen nicht erschreckend gross, wenn man bedenkt, dass es sich nur um kleine Bruchteile von 1 cm³ 0·01 norm. Thiosulfat handelt. Das ausnahmslose Auftreten dieser bestimmt gerichteten Abweichung deutet aber darauf hin, dass eine gemeinsame Ursache vorliegt. Diese sehe ich darin, dass die Rührung trotz aller Sorgfalt nicht genügend stark gewesen ist, so dass sämtliche beobachteten Werte zu klein sind. Wenn dies der Fall ist, muss die hierdurch verursachte Verkleinerung der Geschwindigkeit mit steigender Jodmenge und Extinktion zunehmen, oder, was dasselbe ist, der Quotient der gefundenen und der berechneten Lichtgeschwindigkeiten muss mit steigender Jodmenge und Extinktion abnehmen.

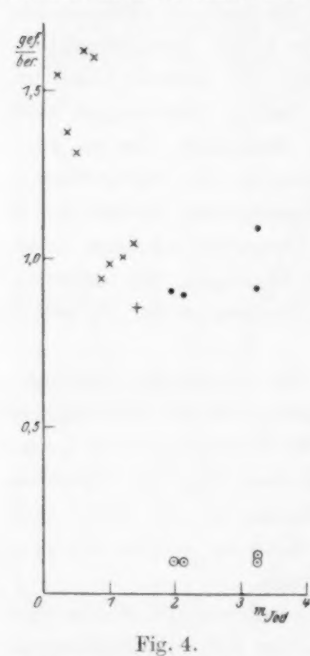


Fig. 4.

- • Werte für 436 $\mu\mu$.
- ⊙ „ „ 436 $\mu\mu$, umgerechnet.
- × „ „ 366 $\mu\mu$.
- + Wert „ 313 $\mu\mu$.

Fig. 4 zeigt die Werte dieser Quotienten für die als Abszissen aufgeführten mittleren Jodmolaritäten (gefundenen). Die Figur zeigt, dass die Werte für 436 $\mu\mu$, wo die Extinktion relativ klein ist, grösser sind, als sie bei den gleichen Jodmengen für 366 $\mu\mu$ (grosse Extinktion) sein würden. Unten auf der Figur findet man die Werte aufgeführt, die durch Umrechnung[1]) (von 436 $\mu\mu$) auf die Extinktion für 366 $\mu\mu$ gewonnen wurden. Diese Werte schliessen sich sehr gut den übrigen Werten für 366 $\mu\mu$ an. Im Anschluss dazu geben die Messungen für die Schichtdicke 2·0 cm, wo die Rührung noch weniger effektiv ist, eine viel zu geringe Ausbeute.

¹) Diese Umrechnung fusst auf der Einführung der „äquivalenten Schichtdicke". Wenn die Strahlung mit der Intensität I_0 in die Lösung eintritt, sinkt die Intensität bekanntlich bei steigender Schichtdicke nach einer logarithmischen Kurve. Die Fläche, die von dieser Kurve und den beiden Koordinatenachsen be-

Es scheint also, dass die vermutete Ursache für die Abweichungen die richtige ist. Danach sollten die Konstanten für die Berechnung der Lichtgeschwindigkeit eigentlich derart gewählt werden, dass sie für die verdünnten Lösungen richtige Werte ergeben. Dabei würden die beobachteten Werte für die konzentrierteren Lösungen zu klein ausfallen, und zwar am meisten für die stark absorbierte Wellenlänge 366 $\mu\mu$. Ich habe es aber nicht für notwendig gehalten, die entsprechende Umrechnung durchzuführen, teils weil die Werte für die verdünnten Lösungen jedenfalls weniger genau als die anderen sind, teils weil die jetzt berechneten Werte den Sinn und die ungefähre Grösse der Änderung der beobachteten Werte (mit Konzentration, Zeit, Temperatur, Wellenlänge usw.) sehr gut wiedergeben. Die dabei verfolgten Änderungen sind:

die Molarität des KJ . . .	von	0·256 bis 3·06	
„ „ des HCl . .	„	0·250 „ 3·17	
„ „ beider Stoffe	„	0·252 „ 2·92	
„ „ des O_2 . . .	„	$0{\cdot}15\cdot10^{-3}$ bis $1{\cdot}16\cdot10^{-3}$	
„ Zeit	„	25 bis 50 Minuten	
„ Temperatur	„	20·0 bis 30·0°	
„ Wellenlänge	„	436 bis 366 $\mu\mu$	
„ Energie	„	$2{\cdot}8\cdot10^{-7}$ bis $52{\cdot}2\cdot10^{-7}$ Molquanten	
„ Schichtdicke	„	1·0 bis 2·0 cm.	

Wenn nun auch die gute Übereinstimmung bei den konzentrierten Lösungen, wenn die voranstehenden Überlegungen richtig sind, insofern auf einen Zufall beruht, als die kleinere Extinktion für die Wellenlänge 436 $\mu\mu$ eben durch die grössere Jodmenge bei den entsprechenden Messungen kompensiert wird, so dürfte die allgemeine Übereinstimmung der ganzen Versuchsreihe (siehe Fig. 3), die für eine photochemische Messung als gut zu bezeichnen ist, wohl kaum zufällig sein.

grenzt wird, entspricht der absorbierten Energie. Diese Fläche lässt sich durch ein Rektangel von der Höhe I_0 und der Dicke d_0 ersetzen, und die äquivalente Schichtdicke d_0 ist also die Dicke derjenigen Schicht, während welcher die Strahlung mit der konstanten Intensität I_0 vollständig absorbiert wird. Ist α der Extinktionskoeffizient, c die Konzentration, D die gesamte Schichtdicke und I die Intensität nach Passierung der Dicke d, so wird

$$I_0 d_0 = \int_0^D I\,\partial d = \int_0^D I_0 10^{-\alpha c d}\,\partial d$$

oder

$$d_0 = \frac{1}{\alpha\cdot c\cdot \ln 10}.$$

Der Nutzeffekt der Rührung muss der äquivalenten Schichtdicke einigermassen proportional, also dem Extinktionskoeffizienten umgekehrt proportional sein.

Resultate dieser Arbeit.

1. Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln lässt sich durch die Formel

$$\Delta_t = kt + \frac{a_1 \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2}{b_1 + m_{J^-} \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{Jod}}}$$

ausdrücken. Die Konstanten sind für

$T =$	20·0°	30·0°
a_1	$3{\cdot}65 \cdot 10^{-2}$	$7{\cdot}12 \cdot 10^{-2}$
b_1	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$	$2{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$

Die Werte für k sind früher gemessen worden.

2. Die gesamte Oxydation bei Bestrahlung ist gleich:

$$\Delta = kt + \frac{a_2 t \sqrt{E} \cdot m_{J^-} \cdot m_{Jod} + a_1 t \sqrt{k} \cdot m_{J^-}^2 \cdot m_{Jod}}{b_1 + m_{J^-} \cdot \sqrt{m_{J^-} \cdot m_{Jod}} + b_2 \sqrt{\frac{E \cdot m_{J^-} \cdot m_{Jod}}{k}}}.$$

3. Während die im Dunkeln aktivierten Trijodionen nur die relativ unbeständigen Tetrajodionen anzugreifen vermögen, sind die durch Bestrahlung aktivierten Trijodionen energiereich genug, um Tetrajodionen erst zu bilden und dann zu zerstören.

4. Infolgedessen wird

$$a_2 = a_1 \cdot K_5 \quad \text{und} \quad b_2 = \sqrt{K_5},$$

wo

$$K_5 = \frac{m_{J_3^-} \cdot m_{J^-}}{m_{J_4^-}}$$

aus der Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Jodidkonzentration berechnet werden kann.

5. Unter gewissen einfachen Voraussetzungen wird es hiernach prinzipiell möglich, die Geschwindigkeit der Lichtreaktion aus derjenigen der Dunkelreaktion in Verbindung mit Absorptionsmessungen quantitativ zu berechnen.

6. Diese Schlussfolgerung lässt sich auf ein ausgedehntes Beobachtungsmaterial prüfen, wobei die Molarität sämtlicher gelöster Stoffe, die Zeit, die Temperatur, die Wellenlänge, die Energie und die Schichtdicke geändert wurde.

Es ist mir eine besondere Freude, Herrn Ingenieur E. H. Mynster, der sämtliche hier benutzten Messungen ausgeführt hat, für seinen experimentellen Einsatz herzlich zu danken.

Kopenhagen, März 1929.

Katalytischer Zerfall des Ammoniaks. II [1]).

Von

Georg-Maria Schwab und Hildegard Schmidt [2]).

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 4. 29.)

Beobachtungen der Zerfallskatalyse an Platin zeigen, dass unterhalb 10 mm die Geschwindigkeit von der Adsorptionsverdrängung des Ammoniaks durch Wasserstoff beherrscht wird und eine ähnliche Aktivierungswärme besitzt, wie der entsprechende Vorgang an anderen Metallen. Bei höheren Drucken ist, entgegen bisherigen Feststellungen, der Reaktionsmechanismus anomal. Dies, und nicht die Desorptionswärme des Wasserstoffs, erklärt die bei höheren Drucken abnorm hohe Aktivierungswärme.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff an glühendem Platin. Sie schliesst damit an eine Untersuchung von G.-M. Schwab [1]) an und verbindet diese mit einer Arbeit über denselben Gegenstand von Hinshelwood und Burk [3]). Schwab hatte bei Drucken unterhalb 0·1 mm Quecksilber gemessen und hier eine Hemmung gemäss einem Nenner der Geschwindigkeitsgleichung gefunden, der die Summe zweier der Wasserstoff- bzw. Stickstoffkonzentration proportionaler Ausdrücke ist. In den Versuchen von Hinshelwood und Burk, die bei normalen Drucken ausgeführt wurden, finden die Autoren eine Gleichung, in der nur der Wasserstoff im Nenner auftritt.

Es sollte nun untersucht werden, in welchem Druckbereich die bei geringen Drucken vorhandene, bei höheren fehlende Stickstoffhemmung einsetzt. Ferner war eine Schwierigkeit aufzuklären, auf die Schwab bereits [1]) [4]) hinwies und die darin liegt, dass die von den englischen Autoren angegebene Umsatz-Zeitfunktion (wenigstens in dem von ihnen darüber angeführten einzigen Versuch), der aus den Anfangsgeschwindigkeiten entnommenen Wasserstoffunktion nicht gehorcht, sondern eine steilere Hemmung aufweist (siehe weiter unten).

---

[1]) I. Mitteilung: G.-M. Schwab, Z. physikal. Chem. **128**, 161. 1927. [2]) Hildegard Schmidt, Diss. Würzburg **1929**. [3]) Hinshelwood und Burk, J. Chem. Soc. London **127**, 1105. 1925. [4]) G.-M. Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 296. 1928.

In einigen Punkten unterscheidet sich das benutzte Verfahren von denen der vorhergehenden Arbeiten, und zwar von SCHWAB dadurch, dass wegen der etwas höheren Arbeitsdrucke der Austausch der freien Gase mit den im Glühdraht gelösten Gasen vernachlässigt und die Zeit-Druckkurve unbedenklich als Mass des Umsatzes angesehen

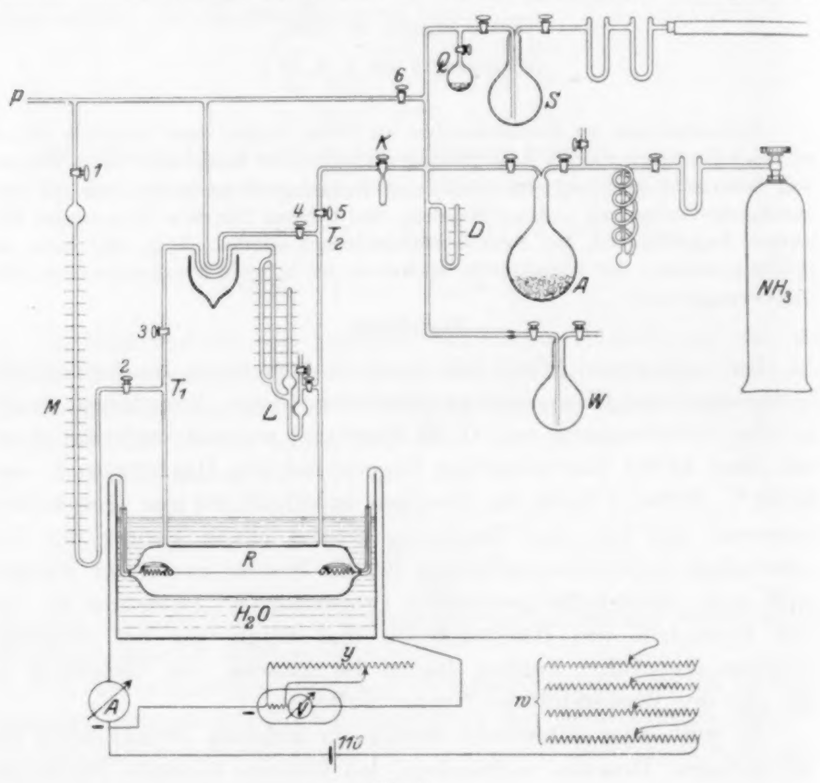


Fig. 1.

werden konnte, von HINSHELWOOD und BURK dadurch, dass nicht, wie bei diesen, nur Anfangsgeschwindigkeiten, sondern Reaktionskurven bis zu fast völliger Umsetzung aufgenommen wurden.

Apparatur.

Die Versuche wurden in der folgenden Apparatur ausgeführt (Fig. 1):

Das Reaktionsgefäss ist ein an den Enden geschlossener, ungefähr 20 cm langer und 5·5 cm weiter Zylinder aus Glas. Er liegt in einem

Wasserthermostaten. Im Innern befindet sich axial ausgespannt ein 13 cm langer und 0·143 mm dicker Platindraht. Das Durchhängen des heissen Drahtes wird durch zwei kleine Stahlspiralfedern, die an kleinen Quarzhäkchen den Draht beiderseits tragen, verhindert. Durch angelötete Kupferlitze, die sich in einen dicken Kupferdraht fortsetzt, wird dem Platindraht der Heizstrom zugeführt. Die Durchführungen durch das Glas sind mit weissem Siegellack gedichtet. Das Reaktionsgefäss hat zwei Kapillarausgangsrohre. Das eine führt über das T-Stück T_1 einerseits zum gewöhnlichen geschlossenen Kapillarmanometer M mit Spiegelglasskala, in dem Drucke von 760 bis 10 mm gemessen werden können — eine Glasleitung über Hahn 1 verbindet das Torricelli-Vakuum des Manometers mit der Quecksilberpumpe, so dass auch dieses von Zeit zu Zeit evakuiert werden kann — und andererseits zum Mac Leod-Manometer L mit Spiegelglasskala, das einen Messbereich von 10 bis 0·1 mm Quecksilber hat. Zwischen T_1 und L ist ein Kapillar-U-Rohr eingeblasen, in dem mittels eines Alkohol-CO_2-Gemisches die dem Platindraht schädlichen Quecksilberdämpfe ausgefroren werden. Das andere Kapillarausgangsrohr verbindet das Reaktionsgefäss durch T-Stück T_2 über Hahn 4 mit der Volmer-Pumpe (zwischen Pumpe und Hahn 4 hält ebenfalls ein U-Rohr dem Platindraht die von der Pumpe kommenden Quecksilberdämpfe fern) und über Hahn 5 mit dem Vorratskolbensystem. Das Ammoniak ist über Calciumoxyd in einem 3-Liter-Rundkolben A abgeschlossen, der seinerseits über eine Reinigungsvorrichtung mit der Ammoniakbombe verbunden ist. Das Bombenammoniak wird durch Natronlauge, Kalk und nachfolgendes Fraktionieren gereinigt. Der Wasserstoffkolben W ist durch einen Schliff abnehmbar, da der Wasserstoff als reinster Elektrolytwasserstoff aus der Apparatur von Schwab und Seuferling[1]) entnommen wird. Der Stickstoff wird nach Moser[2]) aus Luft hergestellt und in dem 2-Liter-Rundkolben S aufbewahrt. Das die Vorratskolben verbindende Röhrensystem ist durch eine Glasleitung über Hahn 6 mit der Pumpe verbunden, damit es bei abgesperrtem Reaktionsgefäss seinerseits evakuiert werden kann. Wegen Hahn K, Kölbchen Q und Manometer D siehe weiter unten.

---

[1]) Schwab und Seuferling, Z. Elektrochem. **34**, 654. 1928. [2]) Moser, Reindarstellung von Gasen, S. 78. Stuttgart 1920.

Temperaturmessung.

Die Temperatur des Platindrahtes wird durch seinen Widerstand gemessen, und zwar in folgender Anordnung (Fig. 1):

Der Strom fliesst von der 110-Volt-Leitung durch vier hintereinander geschaltete Schiebewiderstände w zu je 45 Ω, den Platindraht und ein Amperemeter zurück. Eine Nebenschlussleitung führt vom negativen Pol des Amperemeters über ein Voltmeter zum positiven Ende des Platindrahtes.

Da während der Reaktion sich Wasserstoffgehalt und damit Wärmeleitfähigkeit der Gasbeschickung vergrössern, muss während des Versuchs, um die Temperatur konstant zu halten, die Heizleistung $e \cdot i$ ständig erhöht werden. Mass der Temperatur ist der Widerstand $\frac{e}{i}$ des Drahtes. Es wird also eine Vorrichtung gefordert, die erlaubt, $e \cdot i$ beliebig zu verändern, während $\frac{e}{i}$ konstant bleibt, und zwar auf einem einstellbaren Wert konstant bleibt. Das Voltmeter ist deshalb in seiner Empfindlichkeit durch einen seinem Vorwiderstand parallel geschalteten Schiebeshunt y von feiner Einstellbarkeit variabel gemacht. Zu jeder gewünschten Temperatur gehört dann eine bestimmte Einstellung des Shunts, die durch die Forderung gegeben ist, dass Voltmeter und Amperemeter gleichen Winkelausschlag zeigen. Zur Voreinstellung der Temperatur wurde der Shunt mit einer Temperaturteilung versehen. Es ist jetzt nur nötig, die Heizleistung durch Verschieben der Vorschaltwiderstände w so zu verändern, dass diese Winkelausschläge unter sich stets gleich bleiben. Zur bequemen Kontrolle ihrer Gleichheit sind beide Messinstrumente konaxial übereinander angeordnet und das oben liegende Amperemeter (ein Schalttafelinstrument der AEG, L. Nr. 72401) mit einer durchsichtigen Skala versehen, so dass bei Gleichheit des Winkelausschlags der Voltmeterzeiger und sein Spiegelbild in einem Ausschnitt des Amperemeterzeigers sichtbar bleiben müssen.

Eichungen und Analysen.

Der Widerstand des Platindrahtes wurde mit Ampere- und ungeshuntetem Voltmeter gemessen und die dazugehörigen Temperaturen mit dem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Fig. 2 dargestellt.

Die Temperatureinteilung des Voltmetershunts wurde dann in der Weise vorgenommen, dass bei bestimmten, am Amperemeter und ungeshunteten Voltmeter abgelesenen Widerständen (Temperaturen)

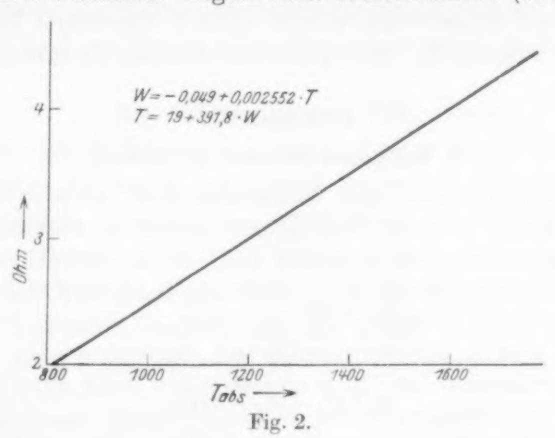


Fig. 2.

die zur Koinzidenz der Zeiger führende Shuntstellung aufgesucht wurde. Fig. 3 zeigt die so erhaltene Kurve der Temperatur als Funktion der Schieberstellung.

Ampere- und Voltmeter waren mit Präzisionsinstrumenten verglichen und die Korrekturen bestimmt.

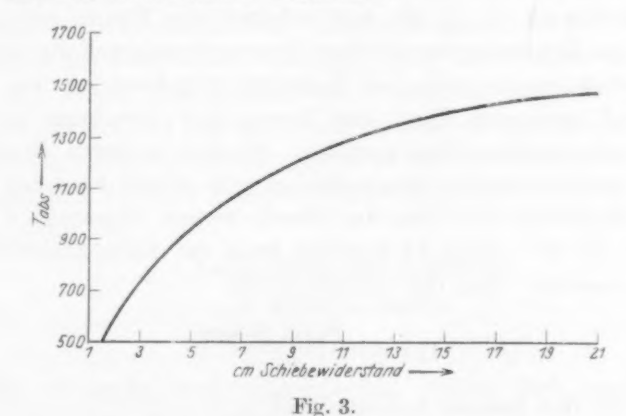


Fig. 3.

Das Mac Leod-Manometer wurde durch Auswägen mit Quecksilber sorgfältig geeicht und Eichkurven für zwei Kompressionsverhältnisse gezeichnet. Ein Mac Leod-Zentimeter der empfindlicheren Skala beträgt 0·05 mm wahren Druck, der weniger empfindlichen 0·4 mm.

Die Reinheit der drei Gase wurde durch Analysen geprüft. Ammoniak wurde restlos von der konzentrierten Schwefelsäure, die sich in dem Kölbchen *Q* befindet, aufgenommen. Die Sauerstofffreiheit des Stickstoffs und Wasserstoffs wurde durch Glühen ihrer Mischung am Platindraht festgestellt. Sie ergaben dabei keine Druckänderung.

Arbeitsweise.

a) Bei hohen Drucken ($>$ 10 mm).

Das Röhrensystem und Reaktionsgefäss werden vollkommen evakuiert. Dann wird ein bestimmtes Quantum Ammoniak, dessen Druck am Manometer *M* gemessen wird, in das Reaktionsgefäss eingefüllt. Der Anfangsdruck $p_{0\,\mathrm{kalt}}$ wird abgelesen und das Reaktionsgefäss durch Hahn 4 und 5 von der übrigen Apparatur abgesperrt. Da die Druckerhöhung ein direktes Mass für den Umsatz ist

$$(2NH_3 = N_2 + 3H_2),$$

wird die Reaktion nur manometrisch verfolgt. Die gewünschte Temperatur wird auf dem Shunt eingestellt und der Strom eingeschaltet. Anfänglich wird jede Minute, später seltener der Druck abgelesen und dazwischen die Temperatur durch die vorgeschalteten Widerstände *w* reguliert. Ist die Reaktion zu Ende verlaufen, was man daran erkennt, dass der Druck praktisch konstant bleibt, so liest man den heissen Enddruck $p_{e\,\mathrm{heiss}}$ ab und schaltet den Strom aus. Vorher hat man zur Kontrolle der richtigen Temperatureinstellung den Shunt ausgeschaltet und Ampere- und Voltmeter abgelesen, woraus sich der Widerstand und nach Fig. 2 die Temperatur berechnen lässt. Die so erhaltenen wahren Temperaturen, die den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt wurden, unterscheiden sich wegen des toten Ganges des Shuntschiebers von den am Shunt vorher eingestellten, jedoch höchstens um 10°. Nach 15 Minuten kann der kalte Enddruck $p_{e\,\mathrm{kalt}}$ abgelesen werden. Aus der Gleichung (1)

$$p_{0\,\mathrm{heiss}} = \frac{p_{0\,\mathrm{kalt}} \cdot p_{e\,\mathrm{heiss}}}{p_{e\,\mathrm{kalt}}} \tag{1}$$

erhalten wir den heissen Anfangsdruck[1]).

[1]) Streng richtig wäre diese Beziehung nur dann, wenn der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit der gemischten Endgase mit dem der gemischten Ausgangsgase (Ammoniak mit etwaigen Zusätzen) übereinstimmte. Diese Bedingung dürfte mit der hier erforderlichen Genauigkeit erfüllt sein.

Bei Versuchen unter anfänglichem Zusatz von Wasserstoff oder Stickstoff wird zuerst das Ammoniak eingefüllt, sein Druck am Manometer abgelesen, Hahn 4 und 5 geschlossen, das Röhrensystem für sich evakuiert, ein Teil des betreffenden Gases aus den Vorratskolben übergefüllt und der jetzige Gesamtausgangsdruck am Manometer abgelesen.

b) Bei niederen Drucken (0·25 ÷ 4 mm).

Da hier das Druckgefälle zwischen Ballon *A* und Reaktionsgefäss ziemlich gross ist, wurde vor dem Arbeiten mit niederen Drucken in das verbindende Glasrohr ein Dosierhahn *K* eingeblasen, der erlaubt, sehr kleine Mengen Gas überzufüllen. Sonst wird im wesentlichen dieselbe Arbeitsweise angewandt. Bei Zusatz von Stickstoff oder Wasserstoff werden die Gase im Röhrensystem mit Hilfe des Manometers *D* im gewünschten Verhältnis gemengt. Nach $1^1/_2$stündigem Stehen sind die Gase völlig durchmischt, wie besondere Versuche ergaben. Während dieser Zeit wird der Platindraht im Vakuum ausgeglüht, da sonst die bei SCHWAB[1]) erwähnte Störung durch Gasabgabe auch bei den vorliegenden Drucken schon in geringem Masse aufzutreten beginnt.

Bei den Versuchen mit niederen Drucken erwies es sich als notwendig, in der in Fig. 1 gezeichneten Weise die Quecksilberdämpfe aus Pumpe und Mac Leod durch Ausfrieren mit Alkohol-Kohlensäure vom Katalysator fernzuhalten. Geschieht dies nicht, so bewirkt schon eine äusserlich unsichtbare Amalgamierung des Drahtes eine derartige Änderung seines Akkomodationskoeffizienten, dass der bei höheren Drucken als etwa 15 mm und auch im Vakuum gleichmässig glühende Draht in dem Zwischengebiet gegenüber den Eintrittsstellen des Quecksilberdampfes örtliche Temperaturabweichungen um 100° und mehr zeigen kann.

Auswertung der Versuche.

I. Niedrige Drucke.

a) Zusatzfreie Versuche.

Die Versuche von 0·25 ÷ 4 mm liessen sich nach der von SCHWAB angewandten Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k[NH_3]}{[H_2]} = k_3 \frac{c}{c_0 - c} \qquad (2)$$

[1]) G.-M. SCHWAB, loc. cit.

oder integriert:

$$\alpha = 1 - \frac{c}{c_0} + \ln\frac{c}{c_0} = -\frac{k_3}{c_0}t \qquad (2a)$$

berechnen. Als Beispiel sei in Tabelle 1 ein beliebig ausgewählter Versuch angegeben.

Tabelle 1 (Versuch Nr. 67).

$T_{abs} = 1348°$; $p_{0\,kalt} = 10{\cdot}08$; $p_{e\,kalt} = 19{\cdot}89$; $p_{0\,heiss} = 11{\cdot}00$.

t	p	t	p	t	p
1	12·72	14	19·23	29	20·70
2	13·66	15	19·35	31	20·93
3	14·56	16	19·50	33	21·00
4	15·48	17	19·65	35	21·13
5	16·01	18	19·80	37	21·18
6	16·60	19	19·95	39	21·30
7	17·14	20	20·02	41	21·40
8	17·55	21	20·12	43	21·50
9	17·93	22	20·22	46	21·58
10	18·17	24	20·42	48	21·60
11	18·45	26	20·51	50	21·65
12	18·71	27	20·55	53	21·70
13	18·98	28	20·70		

Zunächst wurde versucht, die Messungen rechnerisch in derselben Weise, wie bei SCHWAB angegeben, auszuwerten. D. h., es wurde in die integrierte Form obiger Gleichung für $\frac{c}{c_0}$ der aus gemessenen Werten erhältliche Ausdruck $\frac{2p_0 - p}{p_0}$ eingeführt, wodurch resultiert:

$$\alpha = \ln\frac{2p_0 - p}{p_0} - \frac{2p_0 - p}{p_0} + 1 = -\frac{k_3}{p_0}\cdot t, \qquad (2b)$$

p_0 ist hierbei der nach Gleichung (1) berechnete heisse Anfangsdruck.

Für das angeführte Beispiel zeigt Tabelle 2 die erhaltenen „Konstanten", berechnet aus fünf ausgewählten Punkten etwa gleichen Druckabstands.

Tabelle 2.

t	p	$\frac{2p_0 - p}{p_0}$	α	k_3
3	14·56	0·676	— 0·067	0·245
5	16·01	0·545	— 0·153	0·337
9	17·93	0·370	— 0·365	0·446
15	19·35	0·241	— 0·664	0·487
31	20·93	0·0973	— 1·427	0·506

Man sieht, dass die in dieser Weise berechneten Konstanten einen deutlichen steigenden Gang aufweisen. Ebensooft werden aber auch

fallende Gänge, in einigen Fällen auch gangfreie Konstanten gefunden. Die Gänge sind unschwer zu erklären. Unmittelbar nach dem Einschalten des Heizstroms vergeht eine gewisse Zeit, bis die Temperatur des Drahtes bei w auf den gewünschten Wert genau einreguliert ist. Während so der Draht eine abweichende Temperatur hat, geht bereits ein Umsatz vor sich, der bei der genauen Versuchstemperatur eine andere Zeit (länger oder kürzer, je nach der Richtung der anfänglichen Temperaturabweichung) erfordert hätte. So wird die als erste Minute registrierte Zeit etwas gefälscht, und sämtliche Versuche enthalten eine individuelle Zeitkorrektur.

Es wurde deshalb für jeden Versuch der nach (2b) berechnete Ausdruck α gegen die Zeit t aufgetragen. Ist die Erklärung und

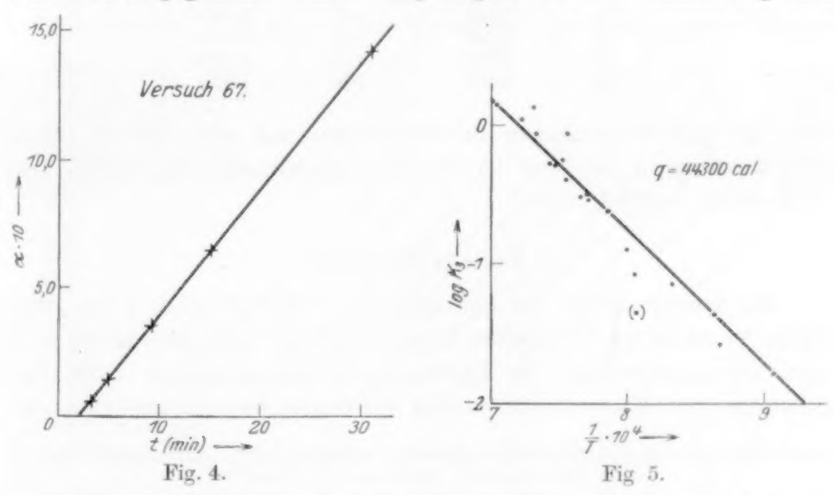


Fig. 4. Fig. 5.

ferner die Gleichung (2) richtig, so müssen die Punkte auf geraden Linien liegen, die die Zeitachse nicht genau im Nullpunkt treffen. Wie Fig. 4 zeigt und für alle Versuche gefunden wurde, ist das der Fall.

Damit ist die Anwendbarkeit der Gleichung (2) bewiesen, und der Neigungstangens der Geraden hat den Wert $\frac{k_3}{p_0}$. Aus sämtlichen Diagrammen wurden diese Werte entnommen und daraus die k_3 berechnet, wobei für p_0 das $p_{0\,\mathrm{heiss}}$ in Einheiten der unempfindlicheren Mac Leod-Skala (0·4 mm Quecksilber) eingesetzt wurde.

Die k_3 wurden nunmehr in üblicher Weise logarithmisch gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen. Das erhaltene Diagramm ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die Werte gruppieren

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Temp. abs. in Grad	p_0 (mm Hg)	k_3
89	1105	0·25	0·0178
88	1160	0·25	0·0454
85	1200	0·50	0·0764
(114)	(1240)	(2·00)	(0·0428)
109	1243	1·00	0·0901
84	1251	0·50	0·1350
81	1275	1·00	0·2500
82	1292	0·50	0·2740
79	1300	1·00	0·3240
107	1305	2·00	0·3080
63	1325	4·00	0·4200
106	1330	2·00	0·5860
83	1341	0·50	0·5330
67	1348	4·00	0·5310
78	1365	1·00	0·9110
61	1383	4·00	1·1340
65	1423	4·00	1·550

sich mit unsystematischen Schwankungen um eine Gerade, deren Neigungstangens zu einer Aktivierungswärme von 44300 oder rund 44000 cal/Mol führt.

b) Zusatzversuche.

Bei den Versuchen mit anfänglichem Stickstoffzusatz zeigten sich einige Unstimmigkeiten, deren Ursache geringe analytisch nicht messbare Verunreinigungen der Zusatzgase zu sein scheinen. Beim Vergleich der p—t-Kurven eines reinen Ammoniakversuchs und eines entsprechenden Stickstoffzusatzversuchs, ebenso beim Auftragen von $\frac{p}{p_0}$ gegen t bei zwei einander zugeordneten Versuchen ergab sich, dass Stickstoff die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst (geringe sich hierbei zeigende Beschleunigungen oder Verzögerungen liegen noch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen). α gegen t nach Gleichung (2b) aufgetragen, zeigt jedoch zur t-Achse konkav gekrümmte Kurven, aus denen sich natürlich keine Konstanten berechnen lassen. Die Versuche wurden deshalb nach der Schwabschen Gleichung[1]) für hemmende Zusätze

$$1 - \frac{2p_0 - p}{p_0} + \ln \frac{2p_0 - p}{p_0}\left[1 + \left(\frac{\delta}{\frac{\delta + 3\varepsilon}{2}}\right) \cdot \frac{n_0}{p_0}\right] = \frac{k_3 \cdot t}{p_0} \qquad (3)$$

[1]) G.-M. Schwab, loc. cit., S. 172.

in der Weise weiter untersucht, dass

$$1-\frac{2p_0-p}{p_0}=\xi, \quad \ln\frac{2p_0-p}{p_0}=\vartheta$$

und

$$1+\frac{\delta}{\frac{\delta+3\varepsilon}{2}}\cdot\frac{n_0}{p_0}=e$$

gesetzt wurde. Die Gleichung erhält dann die Form

$$\frac{\xi}{t}+e\cdot\frac{\vartheta}{t}=-\frac{k_3}{p_0};$$

$\frac{\xi}{t}$ und $\frac{\vartheta}{t}$ wurden gegeneinander aufgetragen. Wenn Stickstoff nicht hemmt, müsste sich eine Schar paralleler Geraden ergeben, deren

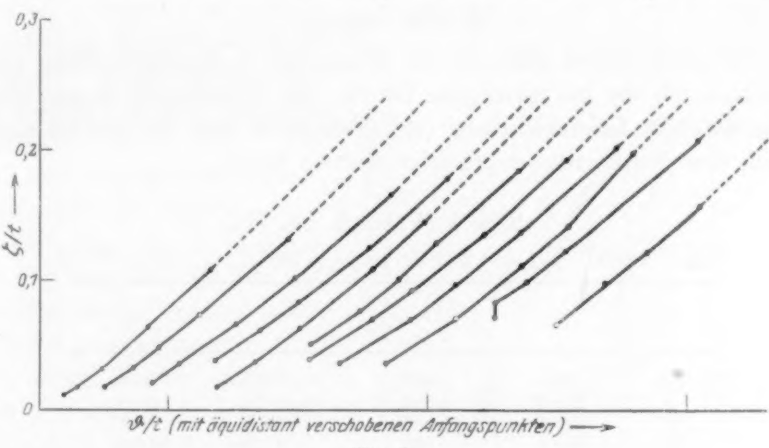


Fig. 6.

Neigungswinkel 45° beträgt. Im Falle einer Hemmung müssten die Geraden **steiler** verlaufen. Fig. 6 zeigt jedoch, dass die Punkte nicht auf geraden Linien liegen, sondern auf leicht gekrümmten, zueinander parallelen Kurven **geringerer** Neigung, die sich gegen kleinere Zeiten hin (oberer Teil) 45° stetig nähern. Da in den Versuchen die Druckmessungen meist erst einsetzen, wenn schon 50 bis 60% des Ammoniaks verschwunden sind und deshalb der der Theorie folgende obere Kurvenabschnitt nicht mehr experimentell erfasst wird, wurde durch jede Kurve eine unter 45° geneigte Gerade gelegt, und zwar in einem Punkt, der für alle Kurven gleichem $\frac{2p_0-p}{p_0}$, also gleichem relativen

Rest entspricht (in diesem Falle 0·375). Der Abschnitt auf der Ordinatenachse ergibt theoretisch $\frac{k_3}{p_0}$. Der Logarithmus der so berechneten Konstanten k_3 wurde mit Fig. 5 verglichen. Die Punkte fallen völlig in die Gerade der zusatzfreien Versuche hinein, ein Beweis mehr für die Annahme, dass Stickstoff trotz der gefundenen Störung, die nur vermutungsweise erklärt werden kann (siehe oben), die Reaktion tatsächlich nicht verzögert. Die Aktivierungswärme ist also dieselbe wie die der reinen Ammoniakversuche, nämlich rund 44000 cal/Mol.

Die Versuche mit zugesetztem Elektrolytwasserstoff zeigen Unstimmigkeiten in gleicher Richtung, sind jedoch zu wenig reproduzierbar, um eine quantitative Auswertung in gleicher Weise zuzulassen.

II. Hohe Drucke.

Es wurde zuerst versucht, die Messungen in derselben Weise auszuwerten wie die bei niedrigem Druck. Die Konstanten zeigen aber einen so stark fallenden Gang (vgl. Tabelle 4), dass der Fehler nicht durch eine Zeitkorrektur beseitigt werden kann.

Tabelle 4 (Versuch Nr. 13).

$T_{abs} = 1485°$; $p_{0\,kalt} = 299·6$; $p_{e\,kalt} = 596·0$; $p_{0\,heiss} = 350·8$.

t	p	$\frac{2p_0 - p}{p_0}$	α	k_3
•2	502·0	0·568	— 0·134	23·5
8	599·2	0·292	— 0·524	23·0
15	629·4	0·206	— 0·785	18·35
32	654·4	0·135	— 1·138	12·48
66	674·0	0·0787	— 1·6197	8·59
215	698·0	0·01025	— 3·5893	5·86

α gegen t aufgetragen, ergibt gegen die Abszissenachse stark konkav gekrümmte Kurven.

Nur bei den bei 10 mm angestellten Versuchen lässt sich diese Art der Auswertung noch einigermassen durchführen. Die daraus erhaltenen Konstanten liegen zwar durchaus in der Gegend der unterhalb 4 mm gemessenen, jedoch ist die ihnen unter sich entsprechende Aktivierungswärme bereits deutlich grösser. Bessere Resultate wurden auch bei diesen Versuchen nach der unten zu beschreibenden Gleichung (4a) gewonnen. Die Reaktion scheint durch Wasserstoff stärker als in der ersten Potenz gehemmt zu verlaufen.

Ganz übereinstimmend hiermit zeigt auch der Versuch von Hinshelwood und Burk[1]), dessen Zeit-Druck-Kurve die Autoren angeben, denselben fallenden Gang der Konstante (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5. (Hinshelwood und Burk).

t	Proz. Umsatz	α	k_3
10	14	— 0·010	6·0
60	28	— 0·050	5·0
120	36	— 0·087	4·4
240	45	— 0·149	3·7
360	50	— 0·194	3·2
720	60	— 0·315	2·6

Zur Ermittlung der richtigen Gleichung muss zunächst festgestellt werden, von welchen Konzentrationen die Geschwindigkeit überhaupt abhängt und ob die Konzentrationen entstandener und zugesetzter Reaktionsprodukte zueinander addiert werden dürfen.

Dass zugesetzter Wasserstoff sich wie entstandener verhält, zeigt Fig. 7. In dieser ist der Logarithmus der Geschwindigkeit gegen den $\log [NH_3]$ aufgetragen. Die auf einer Kurve liegenden Werte beziehen sich jeweils auf einen zusatzfreien Versuch und einen Versuch unter Zusatz der gleichen Menge Wasserstoff, jedoch nach Verminderung des Ammoniakdrucks um $^2/_5$ (dadurch wird bewirkt, dass beide Versuche bei gleichem $[NH_3]$ auch gerade gleiches $[H_2]$ erreichen). Man sieht, dass die Kurven [bzw. mit der Genauigkeit der Gleichung (4a) die geraden Linien) sich für solche Versuchspaare völlig decken, was die Gleichwertigkeit zugesetzten

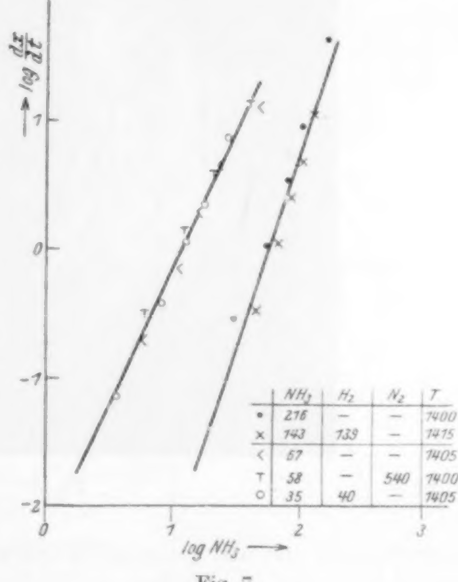


Fig. 7.

[1]) Hinshelwood und Burk, loc. cit.

Wasserstoffs streng beweist. Bei einem der beiden Versuchspaare ist ausserdem ein Versuch mit zehnfachem Stickstoffzusatz zu unverändertem Ammoniakdruck eingezeichnet, dessen Übereinstimmung die völlige Einflusslosigkeit des Stickstoffs auch in diesem Druckgebiet erweist.

Die einzigen Variabeln, als deren Funktion die Geschwindigkeit dargestellt werden muss, sind also (ausser der Temperatur) der Ammoniakdruck und der gesamte Wasserstoffdruck. Nach langem Probieren fand sich eine Gleichung:

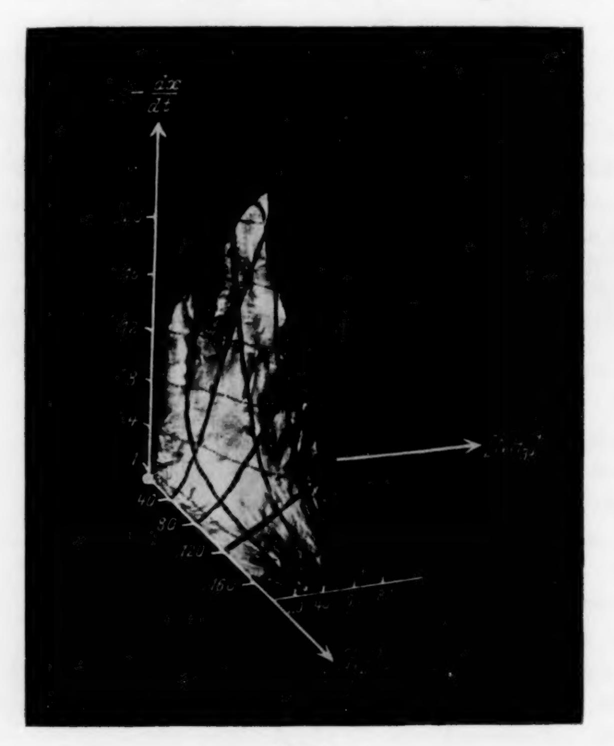


Fig. 8.

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot [NH_3]}{[H_2]} \cdot \frac{[NH_3]}{[H_2]([H_2] + b[NH_3])}, \tag{4}$$

die auf alle Versuche zutrifft. Sie ist aber so umständlich zu handhaben, dass auf ihre vollständige quantitative Verifizierung verzichtet werden musste. Mit Hilfe eines Raumdiagramms (Fig. 8), dessen drei

Achsen $[H_2]$, $[NH_3]$ und $\frac{dx}{dt}$ sind, gelang es, an ihre Stelle rein empirisch die einfachere Beziehung:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_4 \cdot [NH_3]^{1\cdot 4}}{[H_2]^{2\cdot 3}} \tag{4a}$$

zu setzen, die ganz ähnlich gestaltete Abhängigkeiten von $[NH_3]$ und $[H_2]$ enthält, wie die Gleichung (4), und daher ebenfalls alle Versuche wiedergibt. Ein Versuch sei hier durchgerechnet, und zwar derselbe, der nach Gleichung (2b) in Tabelle 4 die stark fallenden Konstanten ergab (Tabelle 6).

Tabelle 6. $T_{abs} = 1485°$.

t	$[NH_3]$	$\frac{dx}{dt}$	$[NH_3]$ mittel	$[H_2]$ mittel	$\log k_4$	$\log k_4$ mittel
0	350·8					
		75·85	274·95	113·80	3·194	
2	199·1					
		16·13	150·70	300·15	3·857	
8	102·3					
		4·27	87·35	395·80	3·888	
15	72·4					
		1·47	59·90	452·00	3·787	3·801
32	47·4					
		0·58	37·50	470·50	3·713	
66	27·6					
		0·16	15·60	503·80	3·762	
215	3·6					

$[NH_3]$ wird berechnet als $2\,p_0 - p$. $[H_2]_{mittel}$ wird erhalten als $\frac{3}{2}([NH_3]_0 - [NH_3]_{mittel}) + [H_2]_0$. Die Berechnung der Stickstoffzusatzversuche erfolgt ganz analog.

Die so erhaltenen Werte für die Logarithmen der empirischen Konstanten k_4 sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Man sieht, dass auch die Konstanten verschiedener Versuche mit gleicher Temperatur, aber verschiedenem Anfangsdruck miteinander etwa übereinstimmen.

Wieder wurden die $\log k_4$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, was Fig. 9 liefert. Die Punkte liegen wieder etwa auf einer geraden Linie. Ihr Neigungstangens ergibt eine Aktivierungswärme von

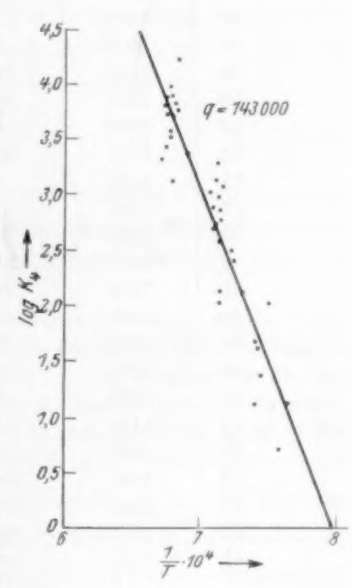


Fig. 9.

143000 cal/Mol in guter Übereinstimmung mit dem von HINSHELWOOD und BURK[1]) aus Anfangsgeschwindigkeiten errechneten Wert von 140000 cal/Mol.

Tabelle 7.

Nr.	Temp. abs. in Grad	Anfangsdruck	Zusatz	$\log k_4$
28	1310	50	$N_2 : NH_3 = 10 : 1$	1·152
15	1315	10	—	0·702
21	1330	100	—	2·014
27	1340	10	$N_2 : NH_3 = 10 : 1$	1·392
11	1345	50	—	1·631
23	1350	50	—	1·671
43	1350	10	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	1·116
18	1367	50	—	2·121
26	1380	10	$N_2 : NH_3 = 10 : 1$	2·402
40	1385	50	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	2·476
30	1395	100	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·077
17	1400	10	—	2·044
22	1400	200	—	2·981
25	1400	50	$N_2 : NH_3 = 10 : 1$	2·854
42	1400	10	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	2·752
44	1400	100	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	2·577
9	1405	50	—	2·886
20	1405	100	—	3·123
37	1405	50	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	2·715
46	1405	200	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	2·293
34	1410	300	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	2·887
38	1410	20	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	2·680
32	1415	200	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·019
14	1440	10	—	2·116
19	1450	50	—	3·364
10	1460	50	—	4·247
8	1467	200	—	3·835
31	1465	200	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·783
24	1475	100	—	3·959
35	1475	50	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·522
36	1475	20	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·127
39	1475	50	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	3·559
47	1475	300	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	3·887
29	1480	100	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·866
33	1480	300	$H_2 : NH_3 = 1 : 1$	3·736
13	1485	300	—	3·801
45	1485	200	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	3·434
41	1490	100	$H_2 : NH_3 = 10 : 1$	3·301

[1]) HINSHELWOOD und BURK, loc. cit.

Besprechung der Ergebnisse.

1. Die Geschwindigkeitsgleichung.

Das Bild, das sich nach den vorliegenden und sonst in der Literatur vorhandenen Beobachtungen für die Ammoniakspaltung an Platin ergibt, sieht demnach so aus:

In der Arbeit von SCHWAB[1]) ist festgestellt worden, dass bei Drucken bis maximal 0·1 mm die Geschwindigkeit gegeben ist durch:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot [NH_3]}{\delta [N_2] + \varepsilon \cdot [H_2]}, \qquad \text{(Gebiet A)}$$

was bedeutet, dass in diesem Druckgebiet Stickstoff und Wasserstoff in einander kommensurabler Menge an den aktiven Bezirken adsorbiert werden, und zwar beide viel stärker als das Ammoniak. Reaktion findet in der von Stickstoff und Wasserstoff freigelassenen Fläche statt[2]).

Nach den vorliegenden Messungen („kleine Drucke") ist die Hemmung durch Stickstoff bei 0·25 mm Anfangsdruck bereits verschwunden. Die Gründe für dieses Verschwinden, die in einer Verschiedenheit der aktiven Bezirke unter sich zu suchen sind, wurden bereits von SCHWAB[1]) im Hinblick auf die Messungen von HINSHELWOOD und BURK[3]) besprochen. Dieser Schluss erhält nunmehr insofern eine genauere Fundierung, als in den vorliegenden Messungen gezeigt werden konnte, dass die Form der Reaktionsgleichung, insbesondere der Wasserstoffhemmung, auch nach Verschwinden der Stickstoffhemmung noch erhalten bleibt, also lautet:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k [NH_3]}{\varepsilon \cdot [H_2]}. \qquad \text{(Gebiet B)}$$

Von HINSHELWOOD und BURK war diese Gleichung allerdings auch für das gesamte Gebiet der normalen Drucke in Anspruch genommen und auch durch Messung der Anfangsgeschwindigkeiten für verschie-

---

[1]) G.-M. SCHWAB, loc. cit. [2]) Die Bemerkung von BURK (J. physic. Chem. 32, 1601. 1928), wonach die von SCHWAB (Z. physikal. Chem. 128, 161. 1927) seinerzeit bevorzugte Vorstellung von reaktiven Stössen aus der Gasphase auf die freie Oberfläche durch die Reaktion nullter Ordnung an Wolfram ausgeschlossen werde, ist nicht stichhaltig. SCHWAB und PIETSCH (Z. physikal. Chem. (B) 1, 385. 1928) zeigen, dass zwischen beiden Auffassungen kinetisch nicht unterschieden werden kann. Die vom Ammoniak freigelassene Wolframfläche ist $\frac{1}{b[NH_3]}$, die Zahl der Stösse auf diese proportional $\frac{[NH_3]}{b[NH_3]}$, also nullter Ordnung. Die Ausdrucksweise, die hier im Text benutzt wurde, ist indes vielleicht allgemeiner. [3]) HINSHELWOOD und BURK, loc. cit.

dene Wasserstoffzusätze bestätigt worden. Wie bereits auf S. 349 erwähnt, gilt die Gleichung des (Gebiet B) jedoch auch in den eigenen Messungen dieser Autoren nicht mehr, sobald sie in einem Versuch die Druck-Zeitkurve verfolgen.

Messungen dieser Art, insbesondere in dem Gebiet hoher Umsätze, haben nun in vorliegender Arbeit („hohe Drucke“) zu dem Ergebnis geführt, dass (Gebiet B) seine obere Grenze bei Anfangsdrucken von etwas unter 10 mm hat. Von da an gilt eine andere Gleichung, in der die Abhängigkeit vom Wasserstoff und in geringerem Masse auch vom Ammoniak stärker als linear ist. Sie lautet:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k[NH_3]}{[H_2]} \cdot \frac{[NH_3]}{[H_2]([H_2] + b[NH_3])},$$

oder in handlicherer Näherungsform:

$$-\frac{dx}{dt} = k_4 \frac{[NH_3]^{1\cdot 4}}{[H_2]^{2\cdot 3}}. \qquad \text{(Gebiet C)}$$

Diese Gleichung ist auch auf den S. 349 vergeblich als zu (Gebiet B) gehörig berechneten Versuch von Hinshelwood und Burk anwendbar, wenigstens mit etwas modifizierten Exponenten (d. h. etwas anderem b der ausführlichen Gleichung). Diese Berechnung ist in Tabelle 8 durchgeführt.

Tabelle 8. (Hinshelwood und Burk.)

t Sekund.	$\frac{dx}{dt}$	$[NH_3]$ mittel (rel. Mass)	$[H_2]$ mittel (rel. Mass)	$\log \frac{[NH_3]^{1\cdot 4}}{[H_2]^{2\cdot 1}}$	$\log k_4$
0					
	1·4	93	10·5	0·214	0·932—1
10					
	0·28	79	31·5	0·135—1	0·312
60					
	0·133	68	48	0·669—2	0·455
120					
	0·075	59·5	60·8	0·389—2	0·486
240					
	0·0417	52·5	71·3	0·175—2	0·455
360					
	0·0278	45	82·5	0·959—3	0·485
720					

Man sieht, dass die Gleichung genau anwendbar ist, mit Ausnahme etwa des ersten Umsatzdrittels. Dieses ist in vorliegender Arbeit nicht mehr erfasst worden. Die Resultate beider Versuchsgruppen sind also nur dann vereinbar, wenn man annimmt, dass die Exponenten vom Wert 1 im ersten Anfang der Reaktion allmählich auf die nach ein Drittel Umsatz geltenden höheren Werte ansteigen. Anzeichen dafür glauben wir zu finden (siehe Fig. 8). Jedoch wäre dann völlig unverständlich, wie sich in den vorliegenden Messungen ein Versuch mit Wasserstoffzusatz, bei dem das erste Umsatzdrittel

bei ganz anderen Partialdrucken liegt, so völlig mit einem zusatzfreien Versuch gleicher Partialdrucke decken sollte, wie gefunden (S. 349 unten). In diesem Punkte können wir die Diskrepanz zwischen unseren Versuchen und denen der genannten Autoren nicht erklären. Jedenfalls aber haben wir hier eine Abweichung von dem (Gebiet B) vor uns, die in einer Änderung des Reaktionsmechanismus und, wie bald gezeigt werden soll, einer völligen Änderung besteht.

Die Frage nach einer Deutung des Mechanismus C kann nicht in gleich eindeutiger Weise entschieden werden, wie die nach der des Mechanismus A und B. Eine physikalische Auslegung der Gleichung (4) ist auf der bisherigen Grundlage [siehe SCHWAB und PIETSCH[1])] überhaupt nicht zu geben, solange man trimolekulare Reaktionen ausschliesst. Macht man nämlich die plausible und durch die Ergebnisse an Wolfram bei niederen[2]) und bei hohen[3]) Drucken gestützte Annahme, dass die Ammoniakadsorption an den aktiven Bezirken bei Druckzunahme vergleichsweise grösser wird, so könnte man allenfalls im Gebiet hoher Drucke annehmen, dass die Flächenkonzentration des Ammoniaks so gross wird, dass bimolekulare Reaktion nicht mehr ausgeschlossen ist. Diese Annahme führt zu Exponenten der Gleichung (4a), die sich den gefundenen immerhin annähern. Gleichgültig jedoch, ob man die Ammoniakadsorption immer noch schwach oder aber mittelstark [wegen Definition dieser Begriffe siehe SCHWAB[4])] ansetzt, und ob man ferner die bimolekulare Reaktion allein oder neben der monomolekularen annimmt, stets führen die erhaltenen Geschwindigkeitsgleichungen für $[NH_3]$ und für $[H_2]$ zu Exponenten, die noch ausserhalb des Unsicherheitsbereichs der gefundenen Werte ($\pm 0{\cdot}3$) liegen.

Vielleicht hat man die Ursache für den anomalen Ablauf dieser Reaktion in ganz anderen Faktoren als Oberflächenverdrängung zu suchen. Man könnte etwa an eine Rückreaktion denken [siehe z. B. FRANKENBURGER[5]), auch schon BODENSTEIN und KRANENDIEK[6])], oder daran, dass Zwischenstufen in der Oberfläche entstehen. Herr POHL (Konstanz) wies freundlicherweise brieflich darauf hin, dass es auch denkbar wäre, dass das wasserstoffgesättigte Platin ein anderer

[1]) SCHWAB u. PIETSCH, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 385. 1928. [2]) G.-M. SCHWAB, loc. cit. [3]) HINSHELWOOD und BURK, loc. cit. [4]) G.-M. SCHWAB, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 294. 1928. [5]) W. FRANKENBURGER in: MÜLLER, Art. „Ammoniak“ in: ULLMANN, Enzykl. d. techn. Chem., 2. Aufl. Berlin und Wien 1928. [6]) BODENSTEIN und KRANENDIEK, NERNST-Festschrift, S. 99. 1912.

Katalysator sein könnte, als reines Metall, wobei über die Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck a priori nicht ausgesagt werden könnte.

Wie dem auch sei, jedenfalls ist die Existenz eines Druckgebiets C mit stärkeren als linearen Partialdruckfunktionen sichergestellt.

2. Die Aktivierungswärme.

Während die Schwabschen Versuche im (Gebiet A) wegen Unsicherheiten der Temperaturmessung eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht erlaubten, ist in vorliegender Untersuchung dieser Koeffizient für (Gebiet B) und damit sicherlich annähernd auch für (Gebiet A) bestimmt worden. Er führt zu einer scheinbaren Aktivierungswärme von 44000 cal/Mol. Da hier Wasserstoff hemmt, ist sie von der wahren Aktivierungswärme um die Desorptionswärme des Wasserstoffs verschieden, so dass gilt:

$$q_{\text{scheinbar}} = q_{\text{wahr}} + \lambda_{H_2}. \tag{5}$$

Über den absoluten Wert von q_{wahr} kann demnach nichts ausgesagt werden. Es ist jedoch sehr interessant, $q_{\text{scheinbar}}$ mit den an anderen Metallen gefundenen Werten zu vergleichen.

Zunächst ist festzustellen, dass der Reaktionsmechanismus an verschiedenen Metallen unserer heutigen Kenntnis nach sich nur dem Grade der einzelnen Adsorptionen nach unterscheidet.

An Wolfram hatten Hinshelwood und Burk nullte Ordnung mit einer (in diesem Falle wahren) Aktivierungswärme von 39000 cal/Mol gefunden. Schwab[1]) wies schon darauf hin, dass der Verlauf dieser Versuche schon einen Übergang zu gebrochener Ordnung (mittelstarker Adsorption) zeigt. Dies wird durch neuere Versuche von Kunsman[2]) bestätigt, der für diese Reaktion bei Drucken unter 10 mm (Gebiet B) noch stärkere Annäherung an erste Ordnung fand. Auch findet er eine geringe Hemmung durch Wasserstoff und eine noch geringere durch Stickstoff, also Verhältnisse, die sich bereits den von Schwab[3]) für diesen Katalysator im (Gebiet A) festgestellten annähern. Dementsprechend ist auch Kunsmans Aktivierungswärme wegen der Desorptionswärmen etwas grösser, nämlich 36500 bis 45300 cal/Mol. Neuerdings findet auch Burk[4]) an Wolfram 47000 bis 48000 cal/Mol.

---

[1]) Schwab, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **7**, 294. 1928. [2]) C. H. Kunsman, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2100. 1927. [3]) G.-M. Schwab, loc. cit. [4]) R. E. Burk, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **14**, 601. 1928.

An Molybdän fand BURK[1]) Hemmung durch Stickstoff, nicht aber durch Wasserstoff, und eine Aktivierungswärme von 53200 cal/Mol. Dieses Resultat kann KUNSMAN[2]) nicht bestätigen, vielmehr hemmt bei ihm auch an Molybdän Wasserstoff stärker als Stickstoff, und die Aktivierungswärme liegt zwischen 31800 und 42700 cal/Mol. Er vermutet eine Verunreinigung des BURKschen Stickstoffs durch Spuren Sauerstoff.

Die Reaktion an Nickel ist von demselben Autor[2]) wenigstens provisorisch untersucht worden, mit dem Ergebnis, dass die Aktivierungswärme (trotz höherer Aktivität) in denselben Grenzen liegt, wie an Molybdän und Wolfram.

An alkaliverstärktem Eisen findet KUNSMAN an anderem Orte[3]) 38000 bis 42000 cal/Mol.

Endlich untersuchte BURK[4]) noch Gemische von Platin und Wolfram und fand $q = 34000$ bis 36000 cal/Mol. Diese Werte seien in Tabelle 9 gemittelt.

Tabelle 9.

Katalysator	*Pt/W*	*Mo*	*Fe*	*Ni*	*W*	*Pt*
Aktivierungswärme (kcal/Mol)	35	36	40	40	42	44

Es ist bemerkenswert und bereits von KUNSMAN[2]) hervorgehoben, wie nahe alle diese Werte beieinander liegen. Es hat den Anschein, als ob hier die Aktivierungswärme nur vom Substrat und nicht vom Katalysator abhinge, im Gegensatz zu ZELINSKYS[5]) Feststellung an homologen Hydrierungen.

In diese Reihe ordnet sich nun der in vorliegender Arbeit erstmalig gefundene Wert von 44000 cal/Mol an Platin im (Gebiet B) ausgezeichnet ein. Demnach dürfte die Reaktion an Platin im (Gebiet A) und (Gebiet B), wo auch ihr Mechanismus durchsichtig ist, die „normale" sein, die sich mit der an anderen Metallen vergleichen lässt.

Demgegenüber steht die Aktivierungswärme an Platin im (Gebiet C), dem Gebiet der hohen Drucke. HINSHELWOOD und BURK

[1]) R. E. BURK, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **13**, 67. 1927. [2]) C. H. KUNSMAN, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2100. 1927. [3]) C. H. KUNSMAN, Science **65**, 527. 1927. [4]) R. E. BURK, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **14**, 601. 1928. [5]) ZELINSKY und BALANDIN, Z. physikal. Chem. **126**, 267. 1927.

fanden hier 140000 cal/Mol; in sehr guter Übereinstimmung damit ist in vorliegender Untersuchung der Wert von 143000 cal/Mol bestimmt worden. Auch der von BURK[1]) bestimmte Wert von 130000 cal/Mol steht damit in Einklang.

Beide erstgenannten Werte sind Bruttoaktivierungswärmen, da sie aus Anfangsgeschwindigkeiten, bzw. aus der Konstanten einer empirischen Formel gefunden worden sind, d. h. sie können noch Adsorptionswärmen oder unbekannte Bruchteile davon enthalten [siehe SCHWAB[2])].

HINSHELWOOD[3]) hat den grossen Unterschied in der Aktivierungswärme an Wolfram gegen die an Platin im (Gebiet C), der 100000 cal/Mol beträgt, theoretisch gemäss Gleichung (5) durch die Desorptionswärme des Wasserstoffs erklärt, die an Wolfram nicht eingeht. Diese müsste dann einen überraschend hohen Wert haben. Durch die Feststellung einer normalen Grösse von q an Platin im (Gebiet B) kommt diese Deutung in Wegfall und man muss bei der trotz verschieden starker Hemmung nahen Gleichheit der Werte an allen Metallen annehmen, dass die Desorptionswärmen von Wasserstoff und Stickstoff klein genug sind, um die scheinbare Aktivierungswärme nur in geringem Grade zu beeinflussen.

Der im (Gebiet C) von allen Seiten gefundene abnorm hohe Wert steht offenbar mit dem in diesem Gebiet abnormen Reaktionsmechanismus in Zusammenhang. Sowohl Ammoniak als Wasserstoff treten hier mit einer höheren als ersten Potenz in die Gleichung ein, und es ist wahrscheinlich, wie auch der Mechanismus sei, dass dadurch sowohl die wahre Aktivierungswärme, als auch die Desorptionswärme mit mehr als dem einfachen Betrag in die Bruttoaktivierungswärme eingehen.

Zusammenfassung.

Es wurde nach einer statischen Methode der Ammoniakzerfall an Platin im Gebiet von 0·25 ÷ 4 und von 10 ÷ 300 mm Ammoniak bei Temperaturen zwischen 1100° und 1485° abs. untersucht.

Ein neues Verfahren zur Einhaltung konstanter Glühdraht-Temperaturen wird angegeben.

[1]) R. E. BURK, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington 14, 601. 1928. [2]) G.-M. SCHWAB, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 7, 311. 1928. [3]) C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch von E. PIETSCH und G. WILCKE. S. 177. Leipzig 1928.

In dem erstgenannten Druckgebiet B gehorcht der Zerfall der Gleichung

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_3[NH_3]}{[H_2]}.$$

Die von SCHWAB bei noch kleineren Drucken beobachtete Stickstoffhemmung ist hier bereits verschwunden.

Im Gebiet dieser Gleichung beträgt die scheinbare Aktivierungswärme 44000 cal/Mol.

In dem an zweiter Stelle genannten Druckgebiet C gilt eine kompliziertere Gleichung, die näherungsweise dargestellt werden kann durch

$$-\frac{dx}{dt} = k_4 \frac{[NH_3]^{1\cdot4}}{[H_2]^{2\cdot3}}.$$

Die Aktivierungswärme beträgt in diesem Gebiet 140000 cal/Mol.

Im (Gebiet B) zerfällt adsorbiertes Ammoniak in dem Teil der aktiven Fläche, der von dem stark adsorbierten Wasserstoff freigelassen wird.

Im (Gebiet C) ist eine anschauliche Deutung mit den heutigen Mitteln nicht möglich.

Ein Vergleich mit den von anderen Autoren an anderen Metallen gefundenen Aktivierungswärmen zeigt, dass der Zerfall nur im (Gebiet B) normal und mit dem an anderen Metallen vergleichbar verläuft.

Die im (Gebiet C) gegenüber anderen Metallen stark erhöhte Aktivierungswärme ist demnach nicht, wie bisher angenommen wurde, durch die hinzukommende Desorptionswärme des Wasserstoffs, sondern durch den abnormen Reaktionsmechanismus zu erklären.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Geh. Rat Prof. Dr. O. DIMROTH, in dessen Institut die Arbeit experimentell durchgeführt wurde, für sein stets bewiesenes wohlwollendes Interesse, sowie für die uns zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. GUSTAV WAGNER, der sich unserer Untersuchung in der Abwesenheit des einen von uns in liebenswürdigster Weise angenommen hat.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Apparate-Ausschuss) haben wir für die freundliche Bewilligung von Messinstrumenten zu danken.

Würzburg und München, im Februar 1929.

Über die Bedeutung der Raman-Spektren für die Struktur- und Bindungsfragen der organischen Stoffe.

Von

A. Petrikaln.

(Eingegangen am 12. 4. 29.)

An einem experimentellen Material von 24 organischen Verbindungen ist gezeigt worden, wie man die Wasserstoffbindung an ein Kohlenstoffatom und die dreifache Stickstoffbindung in der Nitrilgruppe aus den RAMAN-Spektren erkennen kann. Dabei ist leicht zu unterscheiden, ob das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom mit einer Doppelbindung oder mit nur einfachen Bindungen gebunden ist. Im Falle einer Doppelbindung ist die Bindungsstärke des Wasserstoffatoms grösser als ohne eine solche. Es wird vermutet, dass bei einer dreifachen Kohlenstoffbindung ein Wasserstoffatom noch stärker gefesselt sein wird. Mit Hilfe der Theorie des linearen Oszillators werden die Bindungsstärken und maximalen Amplituden bei einquantiger Anregung des Wasserstoff- und Stickstoffatoms (dreifache Bindung) berechnet. Es wird eine Überschlagsrechnung angeführt, ob man die von beiden Chlorisotopen stammenden Dublett-RAMAN-Linien als Erkennungsmerkmal der Chlorlinien anwenden kann.

Als RAMAN und KRISHNAN[1]) den neuen Streustrahlungseffekt entdeckt hatten, erkannten sie auch sogleich den Zusammenhang der „verschobenen“ Linien mit den ultraroten Oszillationsfrequenzen der Molekeln: die „verschobenen“ oder RAMAN-Linien geben nämlich das Restquantum zwischen dem Eingestrahlten und dem Anregungsquantum des Atomoszillators in der Molekel. Es entspricht also jeder RAMAN-Linie eine ultrarote Eigenfrequenz irgendeines atomaren Oszillators; hierbei muss noch bemerkt werden, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist festzustellen, ob auch zwei- und mehrquantige Zustände des Oszillators angeregt werden. Dieser Umstand hat gewisse Vorteile, denn mehrquantige Anregung würde auch neue Linienfolgen zutage bringen, und daher würde die Entzifferung der RAMAN-Spektren viel schwieriger werden.

Es ist von grösstem Interesse für die organische Strukturanalyse, gewisse Bindungen oder Gruppierungen feststellen zu können. Hätten

[1]) C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, Nature **121**, 501. 1928. C. V. RAMAN, Nature **121**, 619. 1928. C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, Nature **121**, 711. 1928. Ausführlichere Literaturangaben siehe in einer vorangehenden Arbeit in Z. physikal. Chem. (B) von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG.

wir die Möglichkeit, den zu jeder RAMAN-Linie gehörenden Oszillator einwandfrei zu erkennen, so wäre damit ein guter Schritt vorwärts getan, um einige strittige Strukturfragen der organischen Chemie zu lösen.

Dass ähnlich gebaute Stoffe auch ähnliche RAMAN-Spektren geben, ist schon frühzeitig aufgefallen. Bestimmtere Angaben findet man erstmalig in der Arbeit von PRINGSHEIM und ROSEN[1]): Hier wird darauf hingewiesen, dass RAMAN-Linien, entsprechend der Eigenwellenlänge des Oszillators um etwa 3 μ bis 4 μ, nur dann anwesend sind, wenn eine Bindung C—H zugegen ist. Nachdem von mir eine Reihe organischer Stoffe auf ihre RAMAN-Spektren untersucht wurden, konnte dieser Befund bestätigt werden.

Aus den neuen Messungen konnten aber noch weitere Schlüsse gezogen werden, was am besten direkt aus Tabelle 1 zu ersehen ist.

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Namen der untersuchten organischen Verbindungen, die zweite und dritte dagegen die ultraroten Eigenfrequenzen als Wellenlängen in μ. Man sieht erstens, dass nur solche Verbindungen in den zwei erwähnten Spalten Wellenlängen aufweisen, die in der Molekel eine C—H-Bindung enthalten; zweitens kann man erkennen, ob das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom mit einer Doppelbindung oder ohne eine solche sitzt. Das an einem doppelt gebundenem Kohlenstoffatom sitzende Wasserstoffatom gibt sowohl in aromatischen wie auch in aliphatischen Verbindungen als Oszillator eine ultrarote Wellenlänge zwischen **3·25** μ und **3·27** μ, also in recht engen Grenzen.

Die zweite Spalte zerfällt in zwei Teile; alle Wellenlängen entsprechen einem Wasserstoffoszillator am Kohlenstoffatom mit einfachen Bindungen. Wenn man die erste Hälfte betrachtet, so sieht man, dass hier die Wellenlängenschwankungen grösser sind als im ersten Falle, nämlich von **3·35** μ bis **3·43** μ. Aber immerhin können diese beiden Typen nicht verwechselt werden. Die Schwankungen werden sicher durch den Einfluss anderer Atome verursacht. Solche aromatische Verbindungen, die eine aliphatische Seitenkette haben, geben auch beide Gattungen der Wellenlängen. Merkwürdig verhält sich das Toluol, das noch eine dritte Wellenlänge in der zweiten Hälfte der dritten Spalte zeigt (**3·49** μ). Da diese die grösste unter den dreien (3·27 μ, **3·43** μ und **3·49** μ) ist, so folgt, dass in diesem Falle das Wasser-

[1]) P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik **50**, 741. 1928.

Tabelle 1.

Verbindungen \ Bindungstypen	H | $-C=$	H | $-C-$ |		$-C\equiv N$
	Wellenlängen in μ			
Benzol	3·27	—	—	—
Toluol	3·27	3·43	3·49	—
Chlorbenzol	3·26	—	—	—
Brombenzol	3·26	—	—	—
Naphthalin	3·26	—	—	—
Pyridin	3·27	—	—	—
Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$	3·25	—	—	4·48
Benzylnitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	3·27	3·42	—	4·42
Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$	3·26	3·37	—	—
Benzyltrichlorid, $C_6H_5 \cdot CCl_3$	3·25	—	—	—
Äthylendichlorid, $C_2H_2Cl_2$[1]	3·25	—	—	—
Chloroform	—	3·32	—	—
Dichloräthan	—	3·35	—	—
Tetrachloräthan	—	3·35	—	—
Nitromethan	—	3·36	—	—
Acetonitril	—	3·40	—	4·44
Cyanessigsaures-Methylester	—	3·39	—	4·41
Aceton	—	3·42	—	—
Hexan	—	3·42	3·48	—
Cyclohexan	—	3·39	3·49	—
Dichlormethan[1]	—	3·35	—	—
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	—	—
Tetrachloräthylen[1]	—	—	—	—
Schwefelkohlenstoff	—	—	—	—

stoffatom die schwächste Bindung unter anderen besitzt. Es ist ja längst bekannt, dass im Toluol eins von den drei Wasserstoffatomen der Seitenkette sehr „beweglich“ und zu Umsetzungen geneigt ist. Im Licht wird sehr leicht das genannte Wasserstoffatom durch ein Chloratom z. B. substituiert: das wäre nun so zu erklären, dass das dritte Wasserstoffatom in der Seitenkette durch die grosse Benzolmasse an Bindungskraft eingebüsst hat, und im Falle der Anregung im Licht auch viel leichter substituierbar geworden ist. Dass diese Auffassung zutrifft, zeigt das Raman-Spektrum des Benzylchlorids, wo das dritte Wasserstoffatom der Seitenkette jetzt durch ein Chlor-

[1]) Die Daten sind der Arbeit von Pringsheim und Rosen (Z. Physik **50**, 741. 1928) entnommen.

atom ersetzt ist; die dritte Linie mit der Wellenlänge 3·49 μ ist verschwunden. Nachdem im Benzyltrichlorid auch die beiden anderen Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt waren, verschwanden die beiden Linien 3·49 μ und 3·43 μ; es blieb nur die Linie 3·25 μ nach, die dem Benzolwasserstoff gehört. Ebensolche „bewegliche" Wasserstoffatome zeigen *Hexan* und *Cyclohexan*, die ebenfalls je zwei Wellenlängen aufweisen.

Wenn man die RAMAN-Spektren von verschiedenen Verbindungen aufmerksam betrachtet, so fällt es auf, dass es eine recht grosse *Lücke* gibt, die selten RAMAN-Linien aufweist. In ultraroten Wellenlängen ausgedrückt liegt das Gebiet zwischen 3·5 μ und 6 μ. Als nun das *Acetonitril* untersucht wurde, fiel sofort eine intensive RAMAN-Linie auf, entsprechend einer ultraroten Wellenlänge von 4·44 μ, in der die *Anwesenheit der Nitrilgruppe* vermutet wurde. Die Untersuchung anderer Nitrilverbindungen ergab tatsächlich in allen Fällen, wie Tabelle 1, Spalte 4 zeigt, dieselbe Linie. Die Wellenlänge schwankt auch hier etwas von 4·41 μ bis 4·48 μ; ebenso die Nähe grösserer und schwererer Gruppen lässt die Bindung schwächer werden.

Kehren wir noch zu dem an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom zurück; aus dem, was oben gesagt wurde, folgt, dass die Doppelbindung einen festigenden Einfluss hat. Wenn man hieraus eine Analogie ziehen wollte, so müsste man annehmen, dass ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom mit dreifacher Bindung noch stärker gefesselt wäre, und in solch einer Verbindung hätte man eine RAMAN-Linie zu erwarten, die einer ultraroten Wellenlänge *kürzer* als 3·25 μ entsprechen würde. Es ist die Absicht, solche Stoffe in den Kreis der Untersuchungen hineinzuziehen.

Die meisten RAMAN-Linien sind in einem Intervall, ausgedrückt in ultraroten Wellenlängen, zwischen 6 μ und 40 μ, konzentriert. Hier wird das Aufschliessen der Linien und das Zuordnen entsprechender Oszillatoren auf grössere Schwierigkeiten stossen.

Beim *Benzol* z. B. findet man scheinbar nur zwei einfache und verschiedene Oszillatoren, aber ungeachtet dessen konnten im Benzolspektrum 8 RAMAN-Linien gemessen werden. Da mehrquantige Anregung bis jetzt nicht sicher festzustellen war, ist wohl anzunehmen, dass entweder das anregende Quantum in einem Elementarakt zwischen mehreren Oszillatoren geteilt wird, oder dass nicht allein Atomoszillatoren, sondern auch *Gruppenoszillatoren* existieren. Es

muss noch bemerkt werden, wie das auch schon andere Forscher[1]) erwähnen, dass die Hydroxylgruppe sehr ungünstig wirkt, weshalb man bei Alkoholen sehr verschwommene und wenig charakteristische Spektren erhält. In dieser Richtung öffnet sich ein neues Forschungsfeld.

Nachdem nun festgestellt ist, dass den $C—H$- und $C\equiv N$-Bindungen ganz bestimmte RAMAN-Linien entsprechen, ist es auch möglich, für diese Oszillatoren die zu dem Ruhepunkt rücktreibende Kraft (Bindungsstärke), sowie auch die Amplitude bei der einquantigen Anregung zu berechnen. Bei der einquantigen Anregung kann man noch mit hinreichender Genauigkeit die Schwingungen als harmonisch annehmen, für die die bekannte Formel gilt:

$$x = a \sin 2\pi\nu t,$$

wo x die Elongation, a die Amplitude, ν die Frequenz und t die Zeit bedeuten. Aus ihr ist leicht die rücktreibende Kraft F und die Energie E des Oszillators mit der Masse m zu berechnen. Man erhält die folgenden Ausdrücke:

$$F = 4\pi^2\nu^2 a m \quad \text{und} \quad E = 2\pi^2\nu^2 a^2 m.$$

Bei der einquantigen Anregung ist die Energie des Oszillators einem Quant $h\nu$ gleichzusetzen; es folgt:

$$h\nu = 2\pi^2\nu^2 a^2 m$$

und hieraus berechnet sich die Amplitude zu

$$a = \sqrt{\frac{h}{2\pi^2\nu m}}.$$

Für den Fall des Wasserstoffoszillators im Benzolring mit der Wellenlänge 3·27 μ (Masse $1·65 \cdot 10^{-24}$ g) berechnet sich die Amplitude zu $1·48 \cdot 10^{-9}$ cm oder 0·148 Å. Die Amplitude des Stickstoffoszillators in der Nitrilgruppe des Acetonitrils mit der Wellenlänge 4·44 μ ergibt sich zu $4·58 \cdot 10^{-10}$ cm oder 0·0458 Å.

Man sieht, dass die Amplituden um etwa 0·1 Å schwanken, darum wird es vorteilhaft sein, die Kraft F, die die Bindungsstärke repräsentiert und die in diesen Grenzen als quasi-elastisch anzunehmen ist, auf die Entfernung von 0·1 Å zu berechnen.

Dazu muss man nur in der obigen Kraftformel statt der Grösse der Amplitude a den Wert von 0·1 Å (10^{-9} cm) einsetzen; dann be-

[1]) C. F. BLEEKER, Z. Physik 50, 781. 1928. G. J. POKROWSKI, Z. Physik 52, 448. 1928. S. VENKATESWARAN und A. KARL, Z. physikal. Chem. (B) 1, 466. 1928. A. E. RUARK, Nature 122, 312. 1928. A. CARELLI, P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik 51, 511. 1928.

rechnet sich die Wasserstoffbindung zu **5·48 · 10⁻⁴** Dyn/0·1 Å, und die dreifache **Stickstoffbindung** in Acetonitril zu **4·15 · 10⁻³** Dyn/0·1 Å, also eine Bindung, die ungefähr zehnmal stärker als diejenige des **Wasserstoffatoms** ist.

Die Stärke der Bindung des Wasserstoffatoms an das Kohlenstoffatom im Benzol berechnet ANDREWS[1]) aus der spezifischen Wärme und dem ultraroten Absorptionsspektrum und erhält einen Wert von $4{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$ Dyn/0·1 Å, was der Grössenordnung nach mit dem eben berechneten $(5{\cdot}48 \cdot 10^{-4})$ übereinstimmt; jedoch sind die aus den RAMAN-Spektren berechneten Werte weit genauer. Es ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen, in den organischen Chlorderivaten die RAMAN-Linien der Chloroszillatoren mit Sicherheit zu identifizieren, aber da das Chlor aus zwei Isotopen mit den Massen **35** und **37** zusammengesetzt ist, so müsste man erwarten, dass die Chlor-RAMAN-Linien stets als Dubletts auftreten. Die nächstfolgende Überschlagsrechnung soll die Möglichkeit festlegen, auf diese Art die Chlorlinien zu erkennen.

Aus der oben angeführten Formel für die Kraft F in der Entfernung a von dem Ruhepunkt berechnet sich die Kraftkonstante in der Einheitsentfernung zu:

$$\frac{F}{a} = 4\,\pi^2 \nu^2 m.$$

Diese Grösse, die die Bindungsstärke uns anzeigt, kann man für die beiden Chlorisotope als gleich annehmen; dann haben wir zwei Chloroszillatoren mit verschiedenen Massen m_1 und m_2 und Frequenzen ν_1 und ν_2. Diese Werte in die letzte Formel eingesetzt, ergeben folgende Gleichheit:

$$4\,\pi^2 \nu_1^2 m_1 = 4\,\pi^2 \nu_2^2 m_2$$

oder

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}.$$

Hieraus bekommt man die prozentuale Änderung der Frequenz zu:

$$100 \cdot \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_2} = \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1}} \cdot 100.$$

Die Berechnung dieser Formel mit den Werten $m_1 = 35$ und $m_2 = 37$ ergibt **2·8%** Differenz von der grösseren Frequenz[2]). Diese

[1]) D. H. ANDREWS, Chem. Rev. **5**, 533. 1928. [2]) A. KRATZER, Z. Physik **3**, 460. 1920. F. W. LOOMIS, Astrophys. Journ. **52**, 248. 1920. E. S. IMES, Astrophys. Journ. **50**, 251. 1919.

Differenz würde bei entsprechender Dispersion der Spektralapparatur noch zufeststellen sein.

Nun wurde das Tetrachlorkohlenstoffspektrum von Wood[1]) bei sehr grosser Dispersion untersucht. Die in dieser Arbeit beigefügte Photographie zeigt neben dem Eisenspektrum auch die drei starken Raman-Linien mit den Frequenzdifferenzen **219**, **312** und **459 cm.**$^{-1}$ Die Linien sind recht schwach und diffus. Wenn man das Spektrogramm sehr aufmerksam betrachtet, so scheint es, dass jeder Linie auf der kurzwelligeren Seite noch ein ausserordentlich schwacher Begleiter folgt, in einer Entfernung, die ungefähr der nach der eben entwickelten Formel berechneten entspricht. Das Chlorisotop mit der Masse 37 wird wegen der grösseren Masse eine kleinere Frequenz haben müssen, so dass die entsprechenden Raman-Linien tatsächlich erstens eine weit schwächere sein wird (1:4), und zweitens auch auf der kurzwelligeren Seite der Chlorlinie (Cl_{35}) liegen muss. Ungeachtet dessen, dass scheinbar die Chlorisotopen Dublettlinien geben, wäre es doch sehr wünschenswert, diese Frage noch sorgfältiger zu untersuchen.

Ich ergreife hier die Gelegenheit, um Herrn J. Hochberg meinen besten Dank für die Auswertung der Spektrogramme auszusprechen.

[1]) R. W. Wood, Philos. Mag. (7) **6**, 1282. 1928.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Über die elektrischen Momente einiger Substitutionsprodukte des Benzols und des Diphenyls.

Von

Arnold Weissberger und **John Warren Williams**[1]).

(Aus dem Chemischen Laboratorium und dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 3. 4. 29.)

Während die Kohlenstofftetrahaloide keine festen elektrischen Momente haben, sind nach Untersuchungen von L. Ebert und seinen Mitarbeitern[2]) andere Verbindungen des Typus $C\alpha_4$, und zwar Orthokohlensäure-methylester und -äthylester, Pentaerythrit-tetraacetat, sowie Methan-tetracarbonsäure-methylester und -äthylester, Dipole.

Der erste Befund stimmt ohne weiteres mit der klassischen Auffassung überein, dass die Valenzen des vierfach gleichartig substituierten *C*-Atoms vom Mittelpunkt nach den vier Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind[3]). In den polaren Verbindungen hingegen soll das Methan-*C*-Atom eine exzentrische Stellung, etwa in der Spitze einer regulären Pyramide, einnehmen[4]). Der eine[5]) von uns und K. Højendahl[6]) widersprachen dieser Folgerung, weil die Gruppen α der genannten Stoffe *O*-Brücken enthalten, in denen die Valenzen des Sauerstoffs zueinander im Winkel stehen, sodass sich bei Drehung der Substituenten um die Bindungen auch mit tetraedrischen *C*-Atomen Moleküle bilden können, die keine Centrosymmetrie und deshalb merkliche Dipolmomente haben. Die Frage, ob Drehung die Möglichkeit zur Einstellung nichtcentrosymmetrischer stabiler Konfigurationen bedeutet oder fortgesetzte freie Rotation der Substituenten, die einen mittleren Wert für die Polarität der Verbindung ergibt, wurde nicht behandelt.

---

[1]) National Research Council Fellow in Chemistry. [2]) L. Ebert und H. v. Hartel, Naturwiss. **15**, 669. 1927. L. Ebert, R. Eisenschitz u. H. v. Hartel, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 94. 1928. [3]) S. d. Darst. d. Theorie v. van't Hoff und Le Bel bei K. Auwers und V. Meyer, Berl. Ber. **21**, 784. 1888. [4]) L. Ebert, R. Eisenschitz und H. v. Hartel, loc. cit., S. 114. K. Weissenberg, Naturwiss. 15, 662. 1927. [5]) J. W. Williams, Physikal. Ztschr. **29**, 683. 1928; J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2350. 1928. [6]) Studies of Dipole-Moment, S. 61. Kopenhagen 1928.

Ähnlich wie bei den Verbindungen des Typus Ca_4, wegen Verringerung der Zahl der Substituenten aber übersichtlicher, liegen die Verhältnisse bei den 1,4-Disubstitutionsprodukten des Benzols mit jeweils gleichen Substituenten, die zudem meist leichter als die entsprechenden Methanderivate rein darzustellen sind. Die klassischen Strukturformeln mit ebenen Ringen und axialer Symmetrie der Substituenten lassen für sie — wie für das Benzol — Centrosymmetrie, also elektrische Neutralität, erwarten. Winkelige Substituenten können aber die Symmetrie auch dieser Verbindungen, ohne Änderung der Valenzrichtungen der einzelnen Atome, wie die der Methanderivate, verringern und ihnen elektrische Momente verleihen.

Wir haben deshalb eine Anzahl p-Disubstitutionsprodukte des Benzols unter Zugrundelegung der Debyeschen Theorie der Dielektrika[1]) auf ihre festen elektrischen Momente untersucht und ferner geprüft, ob beim Diphenyl und seinen 4,4′-Disubstitutionsprodukten ähnliche Verhältnisse wie beim Benzol und dessen analogen 1,4-Derivaten vorliegen, oder ob durch die Möglichkeit, dass in jenen die beiden Phenylringe — etwa im Sinne der Kauflerschen[2]) nach irrtümlich gedeuteten[3]) Ringschliessungsreaktionen aufgestellten Formel für das Benzidin — gegeneinander gefaltet sind, der Molekülbau eine weitere Komplikation erfährt. Schliesslich wurden auch die elektrischen Momente zweier Derivate des Benzols und des Diphenyls mit benachbarten Substituenten festgestellt.

Experimentelles.

Alle Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Berechnungen der Dipolmomente wurden in der von J. W. Williams und Krchma[4]) bzw. von J. W. Williams und A. Weissberger[5]) angegebenen Weise ausgeführt. Die Messtemperatur war 25·0 ± 0·1°. Als Lösungsmittel diente über Phosphorpentoxyd getrocknetes und darauf fraktioniertes Benzol „thiophenfrei“ von Kahlbaum. Benutzt wurde der zwischen 81·10° und 81·20° bei 760 mm übergehende Anteil. Die folgenden, auf die angegebene Weise bis zur Konstanz der Schmelzpunkte gereinigten Verbindungen gelangten zur Untersuchung:

---

[1]) Handb. d. Radiol. **6**, 635. Leipzig 1924. [2]) K. Kaufler, Ann. Chem. **351**, 151. 1906. Berl. Ber. **40**, 3250. 3253. 1907. [3]) R. Kuhn, B. Jakob und M. Furter, Ann. Chem. **455**, 254. 1927. [4]) J. W. Williams und Krchma, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1888. 1926. [5]) J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332. 1928.

1. Diphenyl, Kahlbaum, Reinigung durch Sublimation im Vakuum. F. P. 69° [1]).

2. 4, 4'-Dichlor-diphenyl[1]), dargestellt aus Benzidin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und Behandeln mit Kupferpulver[2]) nach L. Gattermann[3]). Reinigung durch Destillation im Vakuum. F. P. 145° bis 146° (147° bis 148°).

3. 4, 4'-Dinitro-diphenyl, aus dem Kohlenwasserstoff nach Fittig[4]) gemäss der Angabe von R. Willstätter und L. Kalb[5]) bereitet und aus Eisessig umkristallisiert. F. P. 233·5° bis 234·5° (238° bis 239°).

4. Hydrochinon-diäthyläther, Kahlbaum, zur Entfernung von Monoäther mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und aus Alkohol umkristallisiert. F. P. 71° bis 72°.

5. 4, 4'-Diphenol-diäthyläther, aus Benzidin nach R. Hirsch[6]) dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert. F. P. 174° bis 175° (176·5° bis 177·5°).

6. Hydrochinon-diacetat, aus Hydrochinon Kahlbaum nach Henle[7]). Umkristallisiert aus Alkohol. F. P. 120° bis 121° (121·5° bis 122·5°).

7. 4, 4'-Diphenol-diacetat. Nach R. Hirsch dargestelltes 4, 4'-Diphenol wurde nach A. Schmidt und G. Schultz[8]) acetyliert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. F. P. 160·5° bis 161·5° (162·5° bis 163·5°).

8. 1, 4-Phthalsäure-dimethylester. Darstellung aus p-Toluidin und Reinigung nach A. v. Baeyer[9]). F. P. 138·5° bis 139·0° (140·5° bis 141°).

9. Diphenyl-4, 4'-dicarbonsäure-dimethylester. Darstellung der Säure aus durch Sublimation gereinigtem 4, 4'-Ditolyl, F. P. 121°, nach O. Doebner[10]). 10 g Ditolyl und 27 g Chromtrioxyd wurden in

---

[1]) F. P. bedeutet den unkorrigierten Schmelzpunkt. Nach E. Berl und A. Kullmann, Berl. Ber. **60**, 815. 1928, korrigierte Schmelzpunkte sind in Klammern dazu gesetzt. [2]) Naturkupfer C Kahlbaum. [3]) L. Gattermann, Berl. Ber. **23**, 1220. 1890. [4]) Fittig, Ann. Chem. **124**, 275. 1862. [5]) R. Willstätter und L. Kalb, Berl. Ber. **39**, 3478. 1906. [6]) R. Hirsch, Berl. Ber. **22**, 335. 1889. [7]) Henle, Ann. Chem. **350**, 334. 1906. [8]) A. Schmidt und G. Schultz, Ann. Chem. **207**, 336. 1881. [9]) A. v. Baeyer, Berl. Ber. **22**, 2178. 1889. Ann. Chem. **245**, 140. 1888. [10]) O. Doebner, Berl. Ber. **9**, 272. 1876. M. Weiler, Berl. Ber. **32**, 161. 1899, Fussnote. Da nähere Angaben fehlen, geben wir die Daten der von Herrn E. Strasser ausgeführten Oxydation vollständig an.

220 cm³ Eisessig 24 Stunden gekocht, die tiefgrüne Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit 300 cm³ Alkohol in drei Portionen ausgekocht. Als Rückstand blieben 1·6 g Diphenyl-4, 4′-dicarbonsäure. Die alkoholischen Auszüge schieden beim Abdampfen 9 g 4-Methyl-diphenyl-4′-carbonsäure ab. Durch 2stündiges Kochen mit 15 g Kaliumpermanganat, 50 cm³ 2 norm. Natronlauge und 250 cm³ Wasser wurde diese zur 4, 4′-Diphenyldicarbonsäure oxydiert, wovon aus der vom Mangandioxydhydrat befreiten Lösung nach dem Ansäuern 9·6 g ausfielen. Gesamtausbeute: 11·2 g, das sind 83% der Theorie. Titration (Indicator: Phenolphthalein): 0·5090 g Säure verbrauchten 40·85 cm³ 0·1 norm. Natronlauge (97·92% der Theorie). Veresterung nach M. WEILER[1]). Umkristallisiert aus Benzol. F. P. 213° bis 214° (216° bis 217°).

10. 1, 4-Diaminobenzol, ein von Herrn Prof. REDDELIEN in dankenswerter Weise zur Verfügung gestelltes Präparat behielt nach der Vakuumdestillation den gleichen Schmelzpunkt. F. P. 138° bis 139° (140° bis 141°).

11. 4, 4′-Diamino-diphenyl. Benzidin Kahlbaum für analytische Zwecke, F. P. 124° bis 126°, wurde aus Wasser umkristallisiert. F. P. 125° bis 127° (126° bis 128°).

12. 1, 2-Phthalsäure-dimethylester aus Phthalsäure, F. P. 202°, nach STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN[2]). Reinigung durch zweimalige Vakuumdestillation (20 mm *Hg*). Die bei 152° übergehenden Fraktionen wurden verwendet.

13. Diphenyl-2, 2′-dicarbonsäure-dimethylester. Darstellung der Säure aus Anthranilsäure nach D. VORLÄNDER[3]). F. P. 228°. Veresterung nach G. SCHULZ[4]). F. P. 73·5°.

Für einige dieser Substanzen wurden die Messungsergebnisse bereits an anderer Stelle[5]) mitgeteilt. Von ihnen werden im folgenden nur die Werte der Polarisationsanteile und der Dipolmomente in Tabelle 1, von den übrigen in Tabelle 2 auch Dichten ($d_{4°}^{25°}$), Dielektrizitätskonstanten (ε) und Gesamtpolarisationen $P_{1\cdot 2}$ der Lösungen, sowie die aus den einzelnen Messungen berechneten Molekularpolarisationen P_2 angegeben.

---

[1]) M. WEILER, loc. cit. [2]) STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN, J. pr. Chem. **40**, 347. 1889. [3]) D. VORLÄNDER, Ann. Chem. **320**, 138. 1902. [4]) G. SCHULZ, Ann. Chem. **203**, 98. 1880. [5]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Ztschr. **29**, 271. 1928. J. W. WILLIAMS und A. WEISSBERGER, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332. 1928.

Tabelle 1.

Substanz	Formel	P_2	P_2''	P_2'	$\mu \cdot 10^{18}$
Diphenyl	$C_6H_5-C_6H_5$	50	50	0	0
4, 4′-Dichlor-diphenyl	$Cl \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot Cl$	63	63	0	0
4, 4′-Dinitro-diphenyl	$O_2N \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot NO_2$	65	65	0	0
Hydrochinon-diäthyläther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$	116	50	65	1·7
4, 4′-Diphenol-diäthyläther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$	150	75	75	1·9
Hydrochinon-diacetat	$CH_3 \cdot C(O) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot (O)C \cdot CH_3$	150	50	100	2·2
4, 4′-Diphenol-diacetat	$CH_3 \cdot C(O) \cdot O \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot O \cdot (O)C \cdot CH_3$	155	80	75	1·9
1, 4-Phthalsäure-dimethylester	$CH_3 \cdot O \cdot (O)C \cdot C_6H_4 \cdot C(O) \cdot O \cdot CH_3$	150	50	100	2·2
Diphenyl-4, 4′-dicarbonsäure-dimethylester	$CH_3 \cdot O \cdot (O)C \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot C(O) \cdot O \cdot CH_3$	180	80	100	2·2
1, 4-Diaminobenzol	$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	37·5	35	2·5	0·3
4, 4′-Diamino-diphenyl	$H_2N \cdot C_6H_4-C_6H_4 \cdot NH_2$	100	60	40	1·3
1, 2-Phthalsäure-dimethylester[1]	$C_6H_4(C(O) \cdot O \cdot CH_3)(C(O) \cdot O \cdot CH_3)$	219	52	167	2·8
Diphenyl-2, 2′-dicarbonsäure-dimethylester	$C(O) \cdot O \cdot CH_3 - C_6H_4-C_6H_4 - CO \cdot (O) \cdot CH_3$	190	80	110	2·3

[1]) Für diese Substanz hat Herr Dr. R. Sängewald die Messungen und Berechnungen durchgeführt, wofür wir ihm unseren besten Dank sagen. I. Estermann, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 424. 1928, fand für sie durch Messung der Temperaturabhängigkeit der DEK der verdünnten Lösung das Moment $2{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ elektrostatische Einheiten.

Tabelle 2.

Molenbruch	ε	$d_{4^\circ}^{25^\circ}$	$P_{1,2}$	P_2
		Diphenyl		
100	2·282	0·8131	26·77	50
99·72	2·283	0·8740	26·84	50
99·43	2·285	0·8751	26·91	50
99·15	2·287	0·8760	26·97	50
		Hydrochinon-diacetat		
100	2·282	0·8731	26·77	150
99·77	2·298	0·8744	27·06	152
99·54	2·312	0·8758	27·34	150
99·31	2·325	0·8785	27·50	135
		4, 4-Diphenol-diacetat		
100	2·282	0·8731	26·77	155
99·84	2·293	0·8750	26·98	155
99·68	2·303	0·8772	27·17	152
99·54	2·314	0·8798	27·33	150
		1, 4-Phthalsäure-dimethylester		
100	2·282	0·8731	26·77	150
99·77	2·297	0·8747	27·05	150
99·54	2·314	0·8762	27·34	150
99·31	2·342	0·8795	27·72	160
		Diphenyl-4, 4'-dicarbonsäure-dimethylester		
100	2·282	0·8731	26·77	180
99·88	2·295	0·8750	26·98	180
		1, 2-Phthalsäuredimethylester		
100	2·282	0·8736	26·75	218·8
99·33	2·360	0·8776	28·02	217·4
98·71	2·432	0·8813	29·20	216·8
98·22	2·492	0·8842	30·09	214·8
		Diphenyl-2, 2-dicarbonsäure-dimethylester		
100	2·282	0·8731	26·77	190
99·88	2·294	0·8749	26·97	190
99·70	2·311	0·8771	27·27	190

Die Bedeutung der Überschriften der Tabelle 2 wurde bereits oben angegeben.

In Tabelle 1 stehen neben Namen und Formeln der Verbindungen unter P_2 die Molekularpolarisationen, unter P_2'' deren Deformationsanteile, unter P_2' die Differenzen von P_2 und P_2'', d. h. die Orientierungsanteile der Molekularpolarisationen, sämtlich in Kubikzentimetern. Unter μ finden sich die hieraus berechneten elektrischen Momente in elektrostatischen Einheiten.

Diskussion der Resultate.

Diphenyl hat, wie Benzol, kein mit der angewandten Methode feststellbares festes elektrisches Moment, und ebenso verhalten sich 4,4'-Dichlor-diphenyl und 4,4'-Dinitro-diphenyl. Es kommt jenem demnach eine centrosymmetrische Formel zu und in den genannten Derivaten ist diese Symmetrie nicht verringert. Die gebräuchlichen Formeln

, *Cl*· ·*Cl*, O_2N· ·NO_2

entsprechen diesen Ergebnissen ebenso wie Anordnungen mit koaxialen, gegeneinander gedrehten Ringen, z. B. und gewellten Ringen in Transstellung[1]) .

Im Gegensatz zu jenen Verbindungen haben Hydrochinon-diäthyläther, 4,4'-Diphenol-diäthyläther, Hydrochinon-diacetat, 4,4'-Diphenol-diacetat, 1,4-Phthalsäure-dimethylester und Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure-dimethylester deutliche elektrische Momente.

Diese Verbindungen enthalten sämtlich *O*-Brücken, in denen die beiden Valenzen des Sauerstoffs miteinander Winkel[2]) bilden. Für einen Hydrochinon-dialkyläther ergeben sich somit als extreme Stellungen der Substituenten zueinander die Konfigurationen I und II:

R/*O*—Ring *O*/*R*[3])   I

R/*O*—Ring—*O**R*   II

I symbolisiert in der Transstellung der Alkoxyle die nach K. WEISSENBERG[4]) bei Abwesenheit von Störungen zu erwartende höchste (Centro-) Symmetrie des Moleküls, der aber die Feststellung eines Dipolmoments widerspricht.

Zur Erklärung dieses Befundes kann man einerseits annehmen, dass die Substituenten unabhängig voneinander um die einfachen Bindungen rotieren, und sich dabei neben I unendlich viele von I verschiedene Konfigurationen ohne Centrosymmetrie, d. h. mit elektrischen Momenten, bilden.

---

[1]) W. H. und W. L. BRAGG, X Rays And Crystal Structure, 5. Aufl. S. 230ff.
[2]) Vgl. die Zusammenstellung der Gründe hierfür bei K. HØJENDAHL, loc. cit., S. 60ff.
[3]) Von der Struktur der Alkyle kann hier abgesehen werden.
[4]) K. WEISSENBERG, Berl. Ber. **59**, 1526. 1926. A. REIS, Berl. Ber. **59**, 1543, 1553. 1926.

Ebenso führt eine nicht gleichsinnige Oszillation der Substituenten um die Lage I zum Auftreten elektrischer Momente. Da aber nur Schwingungen mit grossen Amplituden zu der beobachteten hohen Polarität der fraglichen Verbindungen führen, die von der unabhängigen Rotation schwerlich zu unterscheiden sind, kann auf die besondere Diskussion dieser Deutung hier verzichtet werden.

Andererseits besteht die Möglichkeit, dass die Struktur eines Hydrochinon-dialkyläthers durch die Formel II veranschaulicht wird, in der die Alkoxyle in Cisstellung stehen. Diese Konfiguration würde um so stabiler sein, je mehr anziehende Kräfte zwischen den Substituenten das Streben nach höchster Symmetrie des Moleküls übertreffen.

Eine Entscheidung zwischen beiden Erklärungen der Polarität von Parasubstitutionsprodukten mit winkeligen Substituenten zu fällen, scheint uns auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials noch nicht möglich zu sein[1]).

Das Entsprechende gilt für die übrigen oben genannten Derivate des Hydrochinons und des 4, 4′-Diphenols und ebenso für die Ester des Typus RO_2C—Ring—CO_2R, bei denen ausser in den *O*-Atomen und den Alkylen in den unmittelbar mit dem Ring verbundenen *C*-Atomen Knicke vorhanden sind.

Bei allen bisher genannten Derivaten des Benzols und des Diphenyls weisen die elektrischen Momente der analogen Verbindungen beider Reihen keine die Fehler der Methode übersteigenden Differenzen auf. Es kann deshalb für diese Diphenylderivate auf Grund ihrer elektrischen Momente nicht zugunsten von Formeln entschieden werden, in denen die Achsen der Benzolringe wesentlich von einer Geraden abweichen und das elektrische Verhalten dieser Stoffe kann durch Formeln mit koaxialen Ringen oder anderen Kernkombinationen des gleichen Symmetriegrades veranschaulicht werden.

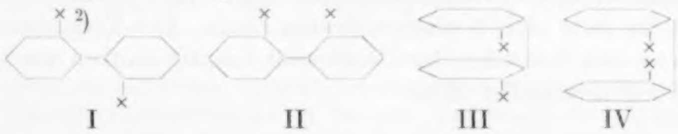
Eine Ausnahme hiervon scheinen 1, 4-Diaminobenzol und 4, 4′-Diaminodiphenyl zu bilden. Ersteres hat kein die Fehlergrenzen überschreitendes elektrisches Moment, während wir für das letztere ein Moment von $1{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ elektrostatischen Einheiten[2])

---

[1]) Sie kann ausser durch weitere Bestimmungen von elektrischen Momenten durch Versuche zur Spaltung geeigneter Verbindungen in die optisch-aktiven Komponenten getroffen werden. Ich habe derartige Versuche mit Derivaten der 1, 4-Dioxybenzol-2-carbonsäure, der 4, 4′-Dioxydiphenyl-2, 2′-dicarbonsäure und des Aminohydrochinons, die entsprechend der Stabilität von cis-Konfigurationen im Sinne der Formel II, S. 373, in aktiven Formen existenzfähig sein müssten, aufgenommen. Weissberger. [2]) J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2332. 1928.

fanden und E. BRETSCHER[1]) ein solches von $1\cdot4\cdot10^{-18}$ elektrostatischen Einheiten angab. Da aber die Messung der Dielektrizitätskonstante der benzolischen Lösung wegen der geringen Löslichkeit des Benzidins nur bei einer sehr grossen Verdünnung vorgenommen wurde, wollen wir aus ihm keine stereochemischen Schlüsse ziehen, um so mehr, als neue Messungen mit einer vollkommeneren Apparatur zur Zeit vorgenommen werden.

Aus dem Dipolmoment des Diphenyl-2,2′-dicarbonsäuredimethylesters Schlüsse auf seine Konstitution zu ziehen, ist nicht ohne weiteres möglich; denn mit dem Vorhandensein elektrischer Polarität stehen sowohl die Formeln I bis IV, wie die Annahme, dass die Ringe um die gemeinsame Achse rotieren, in Einklang:



Hiervon entfällt aber IV wegen der Nichtspaltbarkeit der Diphensäure[3]), Formel III halten wir wegen der Messungsergebnisse an Paraderivaten und da in ihr Valenzen aus ihren natürlichen Richtungen abgelenkt sind[4]) für sehr unwahrscheinlich und gegen II dürfte der Vergleich mit dem Dipolmoment des 1,2-Phthalsäuredimethylesters sprechen, das höher als das des analogen Diphensäureesters ist.

Eine sichere Entscheidung darüber, ob I oder II stabil sind oder ob die Benzolringe um die Diphenylbindung rotieren, lässt sich aber nach den bisherigen Messungen nicht fällen.

Nimmt man an, dass sich beim Phthalsäuredimethylester die × entsprechenden Vektoren addieren, jedem von ihnen also der Wert $1\cdot4\cdot10^{-18}$ elektrost. Einh. zukommt und die analogen Vektoren beim Diphensäuredimethylester den gleichen Wert haben, so ergibt sich bei freier Rotation der Kerne um die Diphenylbindung für den Diphensäureester das Moment $1\cdot4\cdot\sqrt{2}\cdot10^{-18}$[5]), das sind $1\cdot98\cdot10^{-18}$ elektrost. Einh., während der Formel I in Analogie zu den Momenten des

[1]) E. BRETSCHER, Helv. phys. Acta 1, 355. 1928. [2]) × bedeutet $-CO_2CH_3$. [3]) E. E. TURNER und R. J. W. LE FÈVRE, Chem. Ind. 45, 831. 1926. [4]) Über die für Valenzablenkungen erforderlichen Energiebeträge vgl. S. SMILES und R. O. HERZOG, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, S. 243ff. Dresden 1914. W. HÜCKEL, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie. Berlin 1927. [5]) Siehe J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Chem. 138, 75. 1928 und die demnächst erscheinende Abhandlung von A. WEISSBERGER und R. SÄNGEWALD.

1,4-Phthalsäuredimethylesters und des Diphenyl-4,4′-dicarbonsäuredimethylesters ein Dipolmoment von etwa $2{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. entspräche und ein Moment von $2{\cdot}3 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einh. gefunden wurde [1]).

Aus dem chemischen Verhalten der Diphensäure endlich, etwa bei der, je nach den Versuchsbedingungen zur Bildung von Diphensäureanhydrid [2]) und Fluorenon-*o*-carbonsäure [3]) führenden Wasserabspaltung Schlüsse zu ziehen, ist bei der Unsicherheit derartiger Folgerungen selbst bei wesentlich stabileren Gebilden als es die diskutierten sein können, abzulehnen.

Herrn Prof. Debye sagen wir für sein Interesse und seine Ratschläge für diese Arbeit unseren besten Dank. Der Vereinigung von Förderern und Freunden der Universität Leipzig danken wir für die Gewährung finanzieller Hilfe.

---

[1]) Die Untersuchung des 2,2′-Dichlor-diphenyls, bei dem einfachere Verhältnisse zu erwarten sind, ist im Gange. [2]) R. Anschütz, Berl. Ber. **10**, 325, 1881. 1877. [3]) C. Graebe und Ch. Aubin, Ann. **247**, 257. 1888.

Photodichroismus und Photoanisotropie. I.

Grunderscheinungen und Definitionen.

Von

Fritz Weigert.

(Eingegangen am 18. 4. 29.)

Das ältere und neue experimentelle Material über den vor einigen Jahren aufgefundenen Strahlungseffekt, der darin besteht, dass lichtempfindliche feste Schichten bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht dichroitisch und anisotrop werden, wird diskutiert. Diese Erscheinung wird als „Photodichroismus“ und „Photoanisotropie“ zusammengefasst. Es zeigt sich dabei, dass die Effekte sehr kompliziert sind, und dass es vorteilhaft ist, drei Unterabteilungen: primären, sekundären und induzierten Photodichroismus (Photoanisotropie) zu unterscheiden. Der induzierte Photodichroismus ist eine neue Erscheinung, die dadurch entsteht, dass in einem primär photoanisotropen System neue färbende Bestandteile mit dichroitischen Eigenschaften entstehen.

Unter Photoanisotropie sollen alle die anisotropen Eigenschaften von lichtempfindlichen Systemen zusammengefasst werden, deren unmittelbare oder mittelbare Ursache die polarisierte Strahlung ist. Die Systeme können fest oder halbfest (gallertartig), flüssig und gasförmig sein. Aber nur in den festen und halbfesten Systemen kann die Photoanisotropie eine bleibende sein[1]). In Flüssigkeiten und Gasen tritt sie nur während der Bestrahlung selbst oder mit einer kurzen Nachwirkung auf. Die kurzdauernden photoanisotropen Veränderungen lassen sich an dem Auftreten polarisierter Fluorescenz-[2]) und Phosphorescenzstrahlung[3]), oder an der photochemischen Kinetik[4]) erkennen. Die Erscheinung ist sehr allgemein und tritt in silberhaltigen und Farbstoffschichten auf. Als Beispiel einer Photoanisotropie, die noch lange nach der Bestrahlung mit polarisiertem Licht erhalten bleibt, seien hier die vor einigen Jahren aufgefundenen Veränderungen an Photochloridschichten etwas eingehender besprochen.

---

[1]) F. Weigert, Naturwiss. **9**, 583. 1921 (Zusammenfassung mit Literatur). [2]) F. Weigert, Vrhdlg. Physikal. Ges. (4) **1**, 100. 1920. [3]) A. Carelli in P. Pringsheim Z. Physik **17**, 287. 1923. [4]) F. Weigert und L. Brodmann, Z. physikal. Chem. **120**, 24. 1926.

Mit der Photoanisotropie ist im allgemeinen ein Photodichroismus verbunden. Er ist bequemer und genauer messbar als die Doppelbrechung, und die Beziehungen des Photodichroismus zu der erregenden Strahlung, besonders zu ihrer Frequenz, sind viel nähere[1]).

Die photoanisotropen Eigenschaften lichtempfindlicher silberhaltiger Schichten, die sich bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ausbilden, haben sich bei genauer Analyse erheblich komplizierter erwiesen als es im Anfang den Anschein hatte. Es finden nämlich durch das Licht eine Reihe verschiedenartiger Wirkungen nebeneinander statt, die sich erst durch bestimmte experimentelle Massnahmen voneinander trennen liessen.

Der allgemeinste Fall liegt vor, wenn man eine photographische Auskopieremulsion, mit der die normalen photographischen Tageslicht-Kopierpapiere: Albumin, Celloidin- und Aristopapiere überzogen sind, mit polarisiertem weissen Licht bestrahlt. Da die Effekte auf undurchsichtigem Papier optisch nicht genau zu untersuchen sind, wurden in allen Fällen Glasplatten mit der Emulsion überzogen, und die meisten Versuche wurden nach einem Emulsionsrezept von Valenta[2]) ausgeführt, das aber durch beliebige andere Rezepte für Auskopieremulsionen ersetzt werden kann[3]). Im Verlauf der Belichtung färbt sich die zuerst farblose Emulsion, die bei Anwendung bestimmter Vorsichtsmassregeln bei der Präparation (tiefe Temperatur) sehr feinkörnig und kaum merklich getrübt ist, zuerst bläulich, dann immer ausgesprochener rötlich und nimmt allmählich immer stärkere dichroitische und anisotrope Eigenschaften[4]) an.

Die Färbung findet durch fein verteiltes photochemisch entstandenes Silber statt, das wir als „Photosilber" bezeichnen wollen. Der Dichroismus besteht in einem Unterschied der Färbung in den zwei Hauptschwingungsrichtungen des Lichts, die in direkter Beziehung zur Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichts bei der Bestrahlung stehen, und zwar ist in allen Fällen die optische Achse des photodichroitischen Systems parallel mit der Schwingungs-

---

[1]) F. Weigert, Naturw. **9**, 583. 1921 (Zusammenfassung mit Literatur). [2]) Valenta in Eder, Jahrb. d. Photogr. **1898**, 433. Zitiert bei F. Weigert, Ann. Phys. **63**, 685. 1920. [3]) Zahlreiche Rezepte bei Eder-Wentzel, Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen. Halle **1928**. [4]) Methodik der Messung: F. Weigert, Ann. Phys. **63**, 699. 1920.

richtung oder dem elektrischen Vektor[1]). Ohne die Gegenwart von färbendem Photosilber ist also kein merklicher Dichroismus vorhanden. Das Auftreten einer Photoanisotropie ohne gleichzeitigen Dichroismus wurde bei den früheren Versuchen noch nicht beobachtet[2]).

Um nun die prinzipiellen Erscheinungen des Photodichroismus kennen zu lernen, mussten eine Reihe von Erfahrungstatsachen berücksichtigt werden, die sich aus den früheren Experimentaluntersuchungen ergaben, und teilweise auf ganz anderen Gebieten lagen:

1. Der Photodichroismus ist im allgemeinen stärker, wenn mehr Photosilber von Anfang an in der polarisiert bestrahlten Schicht vorhanden ist. Man kann diese Photosilbermenge vergrössern, indem man zunächst die Schicht mit natürlichem Licht färbt, und erst dann die polarisierte Strahlung einwirken lässt. Die vorbereitende Färbung soll im folgenden immer mit „Anlaufen" und die Wirkung der polarisierten Strahlung mit „Erregung" bezeichnet werden.

2. Die photodichroitischen Effekte sind ausgesprochen abhängig von der Farbe des erregenden polarisierten Lichts, und zwar nehmen sie zum Unterschied von fast allen anderen photochemischen Vorgängen mit wachsender Wellenlänge zu. Die stärksten Effekte wurden im Rot erhalten.

3. Das Anlaufen, also die Neubildung von Photosilber in den photographischen Auskopieremulsionen ist kein einfacher photochemischer Prozess. Die lichtempfindlichen Systeme enthalten neben Gelatine (oder einem anderen Bindemittel) Chlorsilber und ausserdem überschüssige Silbersalze reduzierend wirkender organischer Säuren, so dass gewissermassen während der Belichtung gleichzeitig eine Entwicklung stattfindet. Das Silber stammt praktisch nur aus den überschüssigen Silbersalzen und nicht aus dem Chlorsilber[3]). Der Vorgang ist also eine Sensibilisation, und zwar zeigte es sich, dass eine Autosensibilisation durch das bei der Belichtung entstehende Silber vorliegt[4]).

4. Im sichtbaren Spektralgebiet ist die Sensibilisierung durch das metallische Silber der praktisch überwiegende Vorgang, im Ultra-

---

[1]) Nachweis: F. Weigert, Ann. Phys. **63**, 689. 1920. [2]) Vgl. die folgende III. Mitteilung. [3]) F. Weigert und W. Schoeller, Berl. Ber. **1921**, 641. Physikal. Ztschr. **22**, 674. 1920. W. Schoeller, Diss. Leipzig 1921. [4]) Die vorherg. Anm. und F. Weigert und F. Lühr, Z. Elektrochem. **34**, 606. 1928.

violett findet daneben auch eine direkte Photolyse des Chlorsilbers statt, aber auch dieser Vorgang scheint durch Silber merklich sensibilisiert zu werden, da mit abnehmender Silbermenge die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers stark abnimmt[1]).

5. Die ersten Spuren metallischen Silbers, die demnach für das Anlaufen im Licht, besonders im sichtbaren Spektralgebiet, erforderlich sind, sind durch einen chemischen Reduktionsprozess der Gelatine aus den Silbersalzen bei der Präparation der Emulsionen entstanden. Es ist nicht möglich Halogensilber-Gelatineemulsionen vollkommen silberfrei herzustellen. Dieses auch in unbelichteten Schichten immer vorhandene chemisch entstandene Silber nennen wir „Ursilber“[2]) zum Unterschied von dem im Licht gebildeten „Photosilber“.

6. Parallel mit den dichroitischen Effekten findet eine Farbenanpassung des Silbers statt[3]). Diese Anpassung an die Farbe des erregenden Lichts ist für natürliches Licht schon sehr lange bekannt. Sie macht sich in einer Veränderung der Nuance des Anlaufsilbers entsprechend der Erregungsfarbe bemerkbar. Sie ist bei Erregung mit polarisiertem Licht beim Photodichroismus besonders leicht quantitativ messbar, lange bevor mit dem Auge eine wirkliche Veränderung des Farbtons zu erkennen ist. Diese „dichrometrische Farbenanpassung“ ist demnach exakter so zu definieren, dass der Dichroismus sich für Erregungsfarbe am stärksten verändert[4]).

Das Ergebnis der früheren quantitativen Messungen unter weitgehend variierten Versuchsbedingungen ist in der folgenden Tabelle 1 übersichtlich zusammengefasst. Die Belichtung erfolgte mit ultravioletter, blauer und dunkelroter Strahlung. Die Schichten enthielten nur das von der Präparation vorhandene Ursilber oder waren durch vorheriges Anlaufen mit natürlichem Licht durch Photosilber gefärbt. Schliesslich wurde durch Behandeln der unbelichteten Schichten mit Oxydationsmitteln das Ursilber möglichst weitgehend entfernt, so dass sie silberarm wurden. Dann wurden auch einige Platten vor der Erregung mit Wasser ausgewaschen, so dass sie keine überschüssigen Silbersalze mehr enthielten, sondern nur Gelatine und silberarmes oder mit Ursilber vermengtes Chlorsilber oder noch Photosilber, das durch Anlaufen vor dem Auswaschen entstanden war.

---

[1]) F. Weigert und F. Lühr, loc. cit., S. 609. [2]) F. Weigert und F. Lühr, Naturwiss. **15**, 788. 1927. Loc. cit., S. 609. [3]) F. Weigert, loc. cit., S. 377, Anm. 1. Z. physikal. Chem. **101**, 415. 1922. [4]) Vgl. die folgende IV. Mitteilung in Gemeinschaft mit Elvegård.

Tabelle 1.

Nr.	Zustand der Schicht	Silber-gehalt	Erregungsfarben					
			I. Ultraviolett		II. Blau		III. Dunkelrot	
			Photo-silber	An-passung	Photo-silber	An-passung	Photo-silber	An-passung
1	Nicht ausge-waschen	Silberarm	+	0	0	0	0	0
2		Ursilber	+++	0	+	0	0	0
3		Photosilber	++++	0	++	+	+	+++
4	Ausge-waschen	Silberarm	+	0	0	0	0	0
5		Ursilber	++	0	+	0	0	0
6		Photosilber	+++	0	+	+	0	+++

In der Tabelle ist für die verschiedenen Versuchsbedingungen die photochemische Bildung von Photosilber und das Auftreten von Anpassungserscheinungen an die Farbe und Schwingungsrichtung des erregenden Lichts (Dichroismus) durch Zeichen angegeben. Für die Photosilberbildung geht die Sensibilisierung durch Silber aus I, 1, I, 2, I, 3, I, 4, I, 5 und I, 6 hervor. Aus I, 1, II, 2 und III, 3 ersieht man, dass die Sensibilisierung mit zunehmender Menge des Silbers immer weiter ins langwellige Spektralgebiet wandert. Aber in den ausgewaschenen Schichten findet im Dunkelrot bei III, 6 keine merkliche Neubildung von Photosilber mehr statt. Dagegen sind im Dunkelrot die Anpassungserscheinungen sehr stark ausgebildet, doch nur, wie III, 4, III, 5 und III, 6 zeigen, bei Gegenwart von merklichen Mengen Silber. Wir können hieraus schliessen, dass die Anpassungseffekte und der Photodichroismus ohne chemische Veränderung des Systems entstehen, also keine eigentlich photochemischen Vorgänge sind[1]).

Der Vergleich von I, 6, II, 6 und III, 6 zeigt deutlich, dass mit abnehmender Wellenlänge der photochemische Vorgang immer mehr zunimmt, und die Spalte I, dass er auch im polarisierten Licht immer zur Entstehung von isotropem Photosilber führt[2]). Im Gegensatz hierzu werden die nicht chemischen Anpassungseffekte mit abnehmender Wellenlänge immer schwächer. In den mittleren Farben Blau bis Rot sind die Veränderungen niemals ganz rein zu untersuchen, vor allen Dingen nicht die unter II, 2 und II, 5 eingetragenen.

[1]) F. Weigert, Z. Physik **3**, 444. 1920. F. Weigert und W. Schoeller, loc. cit. [2]) Vgl. auch die folgende II. Mitteilung.

Denn sowie sich durch die Autosensibilisation neues Photosilber gebildet hat, befinden wir uns schon in den darunter befindlichen Zeilen. Dasselbe gilt auch für das Dunkelrot in den nicht ausgewaschenen Schichten unter III, 2, da sich hier bei sehr starker Belichtung etwas Photosilber bilden wird[1]), das die Photosilberbildung autosensibilisieren wird, so dass man nach III, 3 übergeht.

Die in Zeile 1 eingetragenen Zeichen sind extrapoliert, weil es nicht möglich ist, das Ursilber durch Oxydationsmittel zu entfernen, ohne gleichzeitig die löslichen überschüssigen Silbersalze auszuwaschen, und ebenso kann man auch aus Zeile 4 noch nicht auf das Verhalten vollkommen silberfreier Systeme schliessen, weil sie noch nicht mit Sicherheit realisierbar sind.

Die in der Tabelle zusammengestellten Erfahrungen sind in bezug auf die photochemische Bildung von Photosilber im Einklang mit den Versuchen von Fajans und Frankenburger[2]) an bindemittelfreiem Halogensilber, speziell was die Sensibilisierung durch Silbersalze und metallisches Silber für das langwellige Spektralgebiet betrifft. In bezug auf die dichroitischen Effekte stehen sie in Übereinstimmung mit früheren Versuchen an bindemittelfreiem Chlorsilber und mit den Versuchen von Zocher und Coper[3]) an bindemittelfreien durchsichtigen Photochloridschichten, die durch partielles Chlorieren von Silberspiegeln hergestellt waren. Durch den Nachweis, dass photochloridhaltige Bromsilbergelatineplatten bei Erregung mit dunkelrotem Licht ihre Farbennuance, aber nicht ihren Silbergehalt verändern, hat kürzlich Tollert[4]) die unter III, 6 eingetragenen Beobachtungen bestätigt.

Wir können demnach auf Grund eines sehr umfangreichen experimentellen Materials sagen, dass das Licht in Halogensilbersystemen zwei vollkommen verschiedene Effekte auslöst. Der eine ist normal photochemischer Natur und führt zu einer Neubildung von Photosilber entweder direkt durch Photolyse oder auf einem Umweg über eine Sensibilisation. Dieses photochemisch entstandene Silber steht in keiner spezifischen Beziehung zur Wellenlänge und Schwingungs-

[1]) F. Weigert und W. Schoeller, loc. cit. [2]) K. Fajans, Z. Elektrochem. **28**, 499. 1922. K. Fajans bei Lüppo-Cramer, Die Grundlagen des photographischen Negativverfahrens, S. 633 ff. Halle 1927. W. Frankenburger, Z. physikal. Chem. **105**, 273. 1923. [3]) H. Zocher und K. Coper, Z. physikal. Chem. **132**, 303. 1928. [4]) H. Tollert, Z. physikal. Chem. **140**, 366. 1929.

richtung des wirkenden Lichts. Wie bei den meisten anderen photochemischen Prozessen nimmt die Bildungsgeschwindigkeit mit abnehmender Wellenlänge, bezogen auf die auffallende Energie[1]) des Lichts zu. Gleichzeitig findet der andere neue Effekt, der in der Anpassung an Farbe und Schwingungsrichtung des erregenden Lichts besteht, statt, der in den hier beobachteten Systemen stets an die Gegenwart von metallischem Silber geknüpft ist[2]). Dieser zweite Vorgang ist vollkommen von dem photochemischen verschieden. Es findet keine Neubildung und Sensibilisierung statt, und die Anpassungseffekte sind um so ausgesprochener, je grösser die Wellenlänge des erregenden Lichts ist.

Diese unter den Bedingungen I, 5 und III, 6 leicht experimentell zu trennenden Vorgänge vermischen sich nun unter unreineren Verhältnissen und können zu Ergebnissen führen, welche die nicht ganz einfachen Erscheinungen weiter komplizieren. Meistens wird man sie zu vermeiden suchen, und die in einer der folgenden Mitteilungen[3]) zu beschreibenden Ergebnisse in möglichst monochromatischem Licht werden zeigen, dass man so zu prinzipiell ganz neuen Ergebnissen gelangen kann.

Wir wollen den Photodichroismus, wie er sich rein nach III, 6 in ausgewaschenen Photosilber enthaltenden Schichten im langwelligen Licht ausbildet, als „primär“ bezeichnen. Man kann nun eine primär photodichroitische Schicht in irgendeiner Weise weiter behandeln. Ebenso wie sich photographische Kopien durch verschiedene photographische Nachbehandlungen in ihrer Farbe verändern, verändern sich auch die dichroitischen Effekte oder verschwinden. Falls bei einer solchen Nachbehandlung der Dichroismus, allerdings quantitativ verändert, erhalten bleibt, nennen wir ihn „sekundär“.

Die Versuche auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass in dem sekundär photodichroitischen und photoanisotropen System die optische Achse allerdings noch mit der ursprünglichen der primären Photoanisotropie zusammenfällt, eine eigentliche Farbenanpassung ist aber nicht mehr vorhanden. Dies hängt damit zusammen, dass sich die Extinktionsspektren der Systeme stark verändern. Die Maxima

---

[1]) Die quantenhaften Beziehungen zur absorbierten Energie sollen an dieser Stelle nicht diskutiert werden. [2]) In den gleichfalls Photoanisotropie zeigenden Farbstoffschichten ist der lichtempfindliche Farbstoff der wesentliche Bestandteil des Systems. [3]) IV: F. Weigert und E. Elvegård, Farbenanpassungen und antagonistische Wirkungen der verschiedenen Strahlenarten.

der Durchlässigkeit und des Dichroismus fallen nicht mehr mit den Erregungsfarben für den primären Photodichroismus zusammen.

Der sekundäre Dichroismus ist quantitativ durch einfache Regeln mit dem primären Photodichroismus verbunden, wenn man eine Auskopieremulsion auswäscht. Die dabei aus der Schicht entfernten löslichen und farblosen Salze verändern die „optische Packungsdichte“[1]) des Systems und damit ihr Extinktionsspektrum. Mit einer Verringerung der optischen Packungsdichte verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach Violett, mit einer Vergrösserung nach Rot. Umgekehrt können die optischen Verhältnisse durch Wiedereinführen der ausgewaschenen Salze annähernd rückgängig gemacht werden, wie SCHUBERT[2]) für die Färbung gezeigt hat. Weiter wird der primäre Photodichroismus sekundär stark verändert, wenn man eine trockene Schicht durch Wasser aufquellen lässt. Die optische Packungsdichte wird dadurch verringert. Beim Eintrocknen bilden sich die primären Verhältnisse angenähert wieder zurück. Eine ganz exakte Reversibilität ist aber trotz dieser sehr milden Behandlung mit Wasser nicht zu erreichen. Sehr starke sekundäre Veränderungen der Farbe und des Dichroismus beobachtet man beim „Fixieren“ der primär photodichroitischen Schichten, indem man mit Natriumthiosulfat das unveränderte Chlorsilber entfernt. Auch hier findet die Verschiebung im Sinne einer Verringerung der optischen Packungsdichte statt, da sich die Absorptionsfarbe beim Fixieren von rotviolett nach gelb verschiebt, das Maximum wandert also nach der kurzwelligen Seite.

Aus allen diesen sekundären Effekten geht hervor, dass das Silber der eigentliche Träger der Farbe und des Dichroismus ist, da es durch die erwähnten Operationen in seiner Menge nicht beeinflusst wird. Seine optischen Eigenschaften werden aber gemäss lange bekannter kolloidchemischer Erfahrungen[3]) durch die gleichzeitige Gegenwart anderer Bestandteile des Systems beeinflusst, was integral durch den Begriff der „optischen Packungsdichte“ zusammengefasst wurde.

Andere photographische Nachoperationen greifen das Silber selbst an, und hier zeigte es sich, dass der Photodichroismus verschwindet, wenn er primär ist oder durch die erwähnten milden Operationen

[1]) F. WEIGERT, Z. Physik 3, 439. 1920. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 1120. Leipzig 1922. [2]) E. SCHUBERT, Diss. Leipzig 1922. [3]) Literatur bei F. WEIGERT, Z. Physik 3, 438. 1920. F. WEIGERT und H. POHLE, Kolloid-Ztschr. 28, 159. 1921.

sekundär verändert wurde. Solche Nachbehandlungen werden in der photographischen Praxis häufig angewendet, um ein Silberbild zu „verstärken“ oder zu „tonen“, und ihm dadurch eine andere Färbung zu erteilen. Der Vorgang besteht vorwiegend in der stöchiometrischen Umwandlung des Silbers in andere gefärbte Stoffe. So wird es bei der Quecksilberverstärkung mit Sublimat zunächst in ein Gemisch von Chlorsilber und Kalomel übergeführt, das nachträglich durch Ammoniak geschwärzt oder durch einen photographischen Entwickler in ein braunes Gemisch von Silber und Quecksilber umgewandelt wird. In anderen Fällen wird die Reduktionswirkung des fein verteilten Photosilbers ausgenutzt, um aus Lösungen gefärbte Verbindungen, wie Turnbulls Blau oder rotbraune Uranverbindungen an den belichteten Stellen abzuscheiden, und schliesslich kann in den eigentlichen Tonungsverfahren das Silber durch edlere anders gefärbte Metalle wie Gold und Platin ersetzt werden. In allen diesen Fällen verschwindet der primäre Photodichroismus, falls alles Silber umgewandelt war.

Hier aber können Ausnahmen vorkommen, die leicht zu Täuschungen führen, wenn der Photodichroismus nicht rein nach den Bedingungen III, 6 der Tabelle 1 erzeugt wurde. Dies geht aus folgendem einfachen Versuch hervor. Wenn man eine nach III, 6 stark primär photodichroitisch gemachte Schicht nachträglich mit natürlichem kurzwelligen Licht bestrahlt, so bildet sich nach II, 6 oder I, 6 neues Photosilber, und dieses Photosilber ist jetzt dichroitisch, trotzdem es gar nicht durch polarisiertes Licht entstanden ist[1]. Seine optische Achse ist dieselbe, wie die der primär photodichroitischen Schicht, und die erwähnten photographischen Färbeoperationen führen es in anders gefärbte dichroitische Verstärkungs- und Tonungsprodukte über[2].

Wir haben hier eine neue Art von sekundärem Photodichroismus vor uns, den wir zum Unterschied von den bisher besprochenen als „induzierten Photodichroismus“ bezeichnen wollen. Dadurch, dass eine neue färbende Substanz in einem schon vorher durch die polarisierte Roterregung primär photoanisotropen System entsteht, wird ihr eine bestimmte Richtung aufgezwungen, und sie tritt dadurch in dichroitischer Form auf. Es ist klar, dass in dem auf S. 378 als

[1] F. Weigert, Z. Physik **3**, 457. 1920. [2] Diese Effekte haben vor kurzer Zeit H. Zocher und K. Coper bestätigt (Z. physikal. Chem. **139**, 268. 1928. **141**, 217. 1929).

allgemeinsten Fall bezeichneten Bestrahlungsversuch mit weissem polarisierten Licht gleichzeitig primärer, sekundärer und induzierter Photodichroismus entsteht, die nur durch die in Tabelle 1 diskutierten Versuchsbedingungen zu trennen waren.

Beim induzierten Photodichroismus liegen ganz analoge Verhältnisse vor, wie sie Ambronn[1]) beobachtete, als er mit Silbersalzen getränkte anisotrope Ramie-Fasern belichtete. Das in den Fasern entstehende Photosilber wurde dann dichroitisch und zeigte nach den erwähnten photographischen Operationen auch für die gefärbten Umwandlungsprodukte Dichroismus. Beim induzierten Photodichroismus ist die Anisotropie, welche bei den Fasern natürlichen Ursprungs ist, künstlich durch die polarisierte Roterregung vorher erzeugt worden.

Auch katalytisch kann man in einem anisotropen System, in unserem Falle also in einem photoanisotropen, neue gefärbte Stoffe entstehen lassen, und dieser Vorgang findet bei den erwähnten photographischen Goldtonbädern neben der stöchiometrischen Umsetzung statt. Wie nämlich Bjerrum und Kirschner[2]) gezeigt haben, tritt in Lösungen von Aurorhodanid, das in diesen Bädern meistens vorhanden ist, eine katalytische Selbstzersetzung ein, und das katalytisch entstandene, fein verteilte Gold scheidet sich in photoanisotropen Schichten in dichroitischer Form ab. Dieser neue sekundäre Photodichroismus ist also auch „induziert".

Die Systeme, in denen dieser induzierte Photodichroismus zuerst beobachtet wurde, waren immer sehr kompliziert, weil der primäre Photodichroismus bei der Messung gleichzeitig zur Beobachtung kam. Bei der Entstehung durch natürliches kurzwelliges Licht kann auch der primäre Effekt selbst verändert werden, wie eine Reihe von früheren Beobachtungen[3]) gezeigt hatten. Bei der Behandlung mit den photographischen Goldtonbädern, die gleichzeitig Fixiernatron enthalten, entsteht nach S. 384 aus dem primären Photodichroismus sekundärer, ausserdem verschwindet er teilweise wieder durch die stöchiometrische Umwandlung von Silber in Gold und gleichzeitig entsteht katalytisch neues dichroitisches Gold. Wegen der Unüber-

[1]) H. Ambronn, Ber. Sächs. Ges. Wiss., 31. Juli 1899. Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop, S. 183. Leipzig 1926. [2]) N. Bjerrum und A. Kirschner, Danske Vid. Selsk. Skr., Nat. Mat. Afd. (8) **5**, 48. 1918. [3]) F. Weigert, Z. physikal. Chem. **100**, 552. 1921.

sichtlichkeit der Verhältnisse[1]) wurde die quantitative Untersuchung zunächst zurückgestellt, und erst im vorigen Jahre wieder aufgenommen, als sich zeigte, dass die katalytische Neubildung von anisotropen Metallteilchen an primär photodichroitischen Systemen in viel einfacherer Weise zu untersuchen ist[2]).

Die quantitativen optischen Verhältnisse des primären, sekundären und induzierten Dichroismus sind ganz verschiedene. Immer liegt allerdings die optische Achse des photoanisotropen Systems parallel mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors bei der Erregung. Eine Anpassung an die Schwingungsrichtung ist also regelmässig vorhanden. Dies gilt aber nicht für die Farbenanpassung. Sie tritt nur in den ersten Stadien der Erregung beim primären Photodichroismus auf, dann aber, wie in einer der folgenden Mitteilungen über die Photoanisotropie von Farbstoffen berichtet werden soll, mit überraschender Strenge. Im weiteren Verlauf der Erregung verändert sich die Farbenanpassung nach einfachen Regeln. Es wurde schon S. 383 darauf hingewiesen, dass nach der Umwandlung des primären in sekundären Photodichroismus nicht mehr von einer eigentlichen Farbenanpassung geredet werden kann. Noch viel weniger ist dies beim induzierten Photodichroismus möglich, weil die nachträglich entstandene färbende Substanz überhaupt in keiner Beziehung mehr zur Farbe des erregenden Lichts steht.

Von einem Versuch zur theoretischen Deutung der Anpassungseffekte soll hier abgesehen werden, weil die quantitativen Versuche über den neu aufgefundenen induzierten Photodichroismus sehr viel tiefere Einblicke in die Erscheinungen zu eröffnen scheinen. Jedenfalls muss jeder Erklärungsversuch mit der experimentell gesicherten Tatsache rechnen, dass die primären Anpassungseffekte ohne merkliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung des gefärbten Systems stattfinden. Dieser Tatsache wird immer noch am einfachsten die schon früher diskutierte Vorstellung gerecht, dass durch das Licht die Struktur der färbenden Mizelle mechanisch verändert wird[3]). Es tritt also durch die Wirkung des Lichtes eine „Mizellardeformation" ein, die eine Veränderung der optischen Eigenschaften zur Folge hat. Bei Einwirkung von linear polarisiertem Licht ist die Mizellar-

[1]) Zocher und Coper (loc. cit.) haben kürzlich eine Reihe von Tonungsverfahren auf photoanisotrope Objekte übertragen (Gold-, Platin-, Kupfer- und Schwefeltonungen), ohne allerdings diese Komplikationen zu berücksichtigen.
[2]) F. Weigert, Naturwiss. **16**, 613. 1928. [3]) F. Weigert, Z. Physik **3**, 445. 1920.

deformation gerichtet. Entgegen der früher diskutierten Vermutung, dass es sich hierbei primär um innere lichtelektrische Effekte handelt[1], spricht das neue Beobachtungsmaterial mehr dafür, dass die Umwandlung der Lichtenergie in kinetische Verschiebungsenergie innerhalb der Mizelle durch eine bestimmte Form von Stössen zweiter Art geschieht.

In den folgenden Mitteilungen sollen zunächst die Grunderscheinungen des induzierten Photodichroismus, sowie die Methodik der Untersuchung behandelt werden. Dann soll das bis jetzt vorliegende quantitative experimentelle Material beschrieben werden. Durch die weiter folgenden Berichte über die Erscheinungen am primären Photodichroismus bei Erregung mit reinem einfarbigen Licht soll die experimentelle Grundlage erweitert werden, auf der man vielleicht zu einer theoretischen Deutung der neuen Effekte gelangen kann.

---

[1]) F. Weigert, Z. physikal. Chem. **102**, 428. 1922. Z. Physik **14**, 397. 1923.

Leipzig, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.
April 1929.

Photodichroismus und Photoanisotropie. II.

Die Grunderscheinungen des induzierten Photodichroismus und die Versuchsmethodik.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 4. 29.)

Die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus können rein, ohne Störungen durch gleichzeitig vorhandenen primären und sekundären Photodichroismus an kurz polarisiert erregten klaren photographischen Schichten erhalten werden, wenn man sie nach der Erregung fixiert und dann durch einen physikalischen Entwickler färbendes Silber in ihnen erzeugt. Dieses Silber hat dann dichroitische Eigenschaften. Die Methodik zur Untersuchung der neuen Erscheinung, die sich mit einigen Modifikationen an die früher für den primären Photodichroismus verwendete anschliesst, wird beschrieben. Zum Schluss werden die nahen Beziehungen der neuen Effekte zu photographischen und anderen Problemen besprochen.

In der vorangehenden Mitteilung wurde über die ersten Versuche berichtet, bei denen in einem primär photoanisotropen System neue färbende Stoffe entstehen. Diese haben dann dichroitische und anisotrope Eigenschaften, trotzdem in dem Vorgang, der zu ihrer Bildung führte, keine bestimmte Richtung bevorzugt war. Die geordnete Orientierung des Reaktionsprodukts war also durch den vorher anisotropen Zustand des Systems erzwungen oder induziert worden.

Die die Untersuchungen störenden Komplikationen bei den ersten Beobachtungen des induzierten Photodichroismus können nun dadurch vermieden werden, dass sie optisch möglichst ausgeschaltet werden. Die Färbung und der Dichroismus kann dann an dem in dem System entstehenden färbenden Material allein untersucht werden. Dass etwas Derartiges experimentell zu realisieren ist, geht aus der bekannten Tatsache hervor, dass sich gewöhnliche photographische Platten nach dem Fixieren „physikalisch“ entwickeln lassen. Bei der Lichtwirkung auf eine Bromsilber-Gelatinetrockenplatte entsteht das „latente photographische Bild“, dessen Existenz sich in der unveränderten photographischen Schicht durch „chemische Entwicklung“ nachweisen lässt, bei der das Bromsilber an den belichteten Stellen durch ein Reduktionsmittel zu metallischem Silber reduziert wird. Wenn man aber das Halogensilber nach der Exposition durch

Natriumthiosulfat aus der Schicht herauslöst, lassen sich auch jetzt noch die belichteten Stellen erkennen, wenn man die Schicht mit einem Gemisch von Silbernitrat und einem Reduktionsmittel von niedrigem Reduktionspotential behandelt, dessen Zusammensetzung derartig ist, dass nur eine ganz langsame Reduktion der Silberionen erfolgt. Diesen Vorgang nennt man „physikalische Entwicklung". An den vorher belichteten Stellen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch noch vorhandene Reste des latenten Bildes vergrössert, und das Silber lagert sich in sehr fein verteilter Form in der Gelatineschicht ab. Da die Platte nach dem Fixieren vollkommen glasklar ist, besteht also die färbende Substanz bei der physikalischen Entwicklung nur aus dem nachträglich in die Schicht hineingebrachten metallischen Silber.

Nach den bis jetzt allgemein angenommenen Vorstellungen über das latente Bild und den in der I. Mitteilung, S. 381, diskutierten photochemischen Erfahrungen war es allerdings nicht zu erwarten, dass ein mit linear polarisiertem Licht erzeugtes latentes Bild bei der physikalischen Entwicklung Silber entstehen lässt, das den induzierten Photodichroismus zeigt. Wenn der Versuch trotzdem mit einer gewissen Hoffnung auf ein positives Resultat jetzt unternommen wurde, so war dies nur möglich, weil in den Jahren nach der Auffindung des primären Photodichroismus sehr zahlreiche Erfahrungen auf rein photographischem Gebiet gesammelt worden waren, die Zweifel an der Zulässigkeit der bekannten Vorstellungen über das latente Bild berechtigt erscheinen liessen. Der erwähnte Versuch ist also gleichzeitig ein experimentum crucis für die Vorstellungen über die Natur des latenten Bildes.

Die bisherige Anschauung ist rein photochemisch. Man nimmt allgemein an, dass bei den kurzen Expositionen, die zur Entstehung eines normalen photographischen Bildes erforderlich sind, eine spurenhafte Photolyse des Halogensilbers eintritt, und dass die kleinen Mengen des so entstandenen metallischen „Photosilbers" als „Keime" bei der nachfolgenden Reduktion im chemischen und physikalischen Entwickler wirken. Es ist dies der Inhalt der sogenannten „Silberkeimtheorie" des latenten Bildes. Es ist aber in der I. Mitteilung, S. 381, gezeigt worden, dass solches Photosilber, wenn es in grösserer Menge zur sichtbaren Färbung der Schicht führt, auch bei Entstehung durch polarisiertes Licht immer isotrop ist. Die photochemisch entstandenen Silberkeime sind also immer isotrop, und es wäre voll-

kommen unverständlich, dass durch sie eine chemische Reaktion in einer bestimmten Orientierung katalysiert werden kann, von der die Katalysatoren selbst nichts wissen. Ein Versuch in dieser Richtung wäre also aussichtslos.

Nun haben aber die schon in der I. Mitteilung, S. 380 unter 5, erwähnten Versuche gezeigt, dass alle Halogensilber-Gelatineemulsionen schon im unbelichteten Zustand geringe Mengen metallisches Silber enthalten[1]), das wir „Ursilber" genannt haben. Das Ursilber wurde nicht nur beim Chlorsilber, sondern auch beim Brom- und Jodsilber analytisch bestimmt. Es liegen also in allen unbelichteten photographischen Halogensilberschichten (unter denen zunächst nur die Gelatineemulsionen betrachtet wurden) hochverdünnte „Photohalogenide" vor, welche Mizellardeformationen[2]) und Anpassungseffekte zeigen müssen, bei denen kein neues Silber entsteht. Wenn sich also polarisiert kurz erregte normale photographische Schichten dichroitisch entwickeln lassen, so kann die erste Wirkung des Lichts nur die Entstehung einer primären Photoanisotropie sein, bei dem keine neuen Silberkeime entstehen.

Ein positiver Erfolg eines solchen Versuchs war nur unter geeigneten optischen Bedingungen zu erwarten. Da es auf die Natur der Strahlung innerhalb der Schicht, und nicht auf die auffallende Strahlung ankam, musste dafür gesorgt werden, dass sie ihren Polarisationszustand beibehält. Das ist nun leider bei keiner der bekannten photographischen Handelsemulsionen der Fall. Diese werden zur Erlangung hoher Empfindlichkeit einem „Reifungsprozess" unterworfen, der immer mit einer wesentlichen Vergröberung des Halogensilberkorns verbunden ist. Die mikroskopische Untersuchung der gereiften Emulsionen hat gezeigt, dass das Halogensilber in Form deutlich sichtbarer Kristalle, die zu unregelmässigen „Körnern" zusammengeballt sind, in ihnen vorhanden ist. Man konnte also nur feinkörnige Halogensilberemulsionen verwenden. Aber diese Feinkörnigkeit muss sogar von einem besonders hohen Grade sein, so dass sich die Körner nicht einmal mit ultramikroskopischen Methoden auflösen lassen[3]). Derartige Systeme kann man leicht erhalten, wenn man das Halogensilber in der Gelatine bei möglichst tiefer Temperatur und grösserer Verdünnung der Komponenten entstehen lässt und die Emulsion

[1]) F. Weigert und F. Lühr, Z. Elektrochem. **34**, 605. 1928. [2]) Vgl. I. Mitteilung, S. 387. [3]) F. Weigert und H. Pohle, Kolloid-Ztschr. **27**, 153. 1921.

schnell zum Giessen von Platten verarbeitet, ohne sie vorher „reifen" zu lassen. Die so erhaltenen feinkörnigen photographischen Platten sind sehr klar durchsichtig, aber immer sehr unempfindlich.

Als Plattenmaterial wurden zuerst die schon früher für die Versuche über den Photodichroismus verwendeten Auskopieremulsionen verwendet, aus denen unmittelbar nach dem Plattenguss die löslichen organischen Silbersalze ausgewaschen wurden. Sie enthielten also nur Chlorsilber und verhältnismässig grosse Mengen von Ursilber (etwa 10^{-3} mg/cm²). Bei der Messung wurden dieselben Anordnungen verwendet, die bei den früheren Untersuchungen ausführlich beschrieben worden sind[1]). Es machten sich jedoch einige Abänderungen erforderlich, auf welche zunächst hingewiesen werden muss.

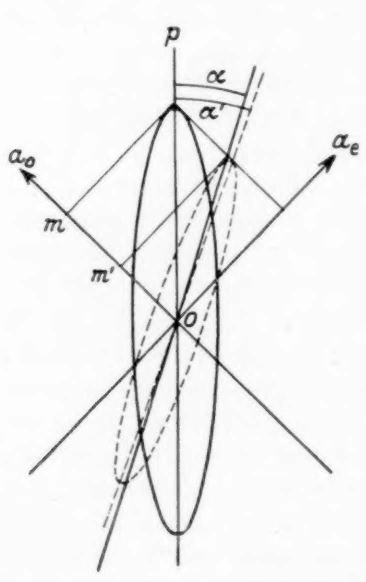


Fig. 1. Prinzip des Dichrometers. Bei schwachem Dichroismus und schwacher Doppelbrechung fällt α' praktisch mit α zusammen.

Die Erregung geschah mit linear polarisiertem Licht und die Messung mit einem „Halbschattendichrometer"[2]), einem gewöhnlichen guten LIPPICHschen Polarisationsapparat, aus dem die Rinne für die Polarisationsröhren herausgenommen war. An ihrer Stelle wurde unmittelbar vor dem Halbschattenfeld die polarisiert erregte Schicht, deren Photodichroismus gemessen werden sollte, so angebracht, dass die Richtung, in der die optische Achse des photodichroitischen Objekts erwartet wurde, unter 45° zur Hauptschwingungsrichtung des Polarisators orientiert war. Dieser Richtung entsprach die Schwingungsrichtung, in der die erregende Strahlung (Richtung des elektrischen Vektors) gewirkt hatte. Dann (Fig. 1) findet nach bekannten Gesetzen eine Drehung der Hauptachse der Schwingungsellipse des Lichts statt, das nach dem Durchgang durch die anisotrope und dichroitische Schicht elliptisch polarisiert ist. Der Drehungswinkel α kann in den meisten

[1]) F. WEIGERT, Ann. Phys. **63**, 699. 1920. [2]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 485; Leipzig 1927.

Fällen sehr scharf durch Drehung des Analysators des Polarisationsapparats gemessen werden.

Die Beobachtung und Messung der dichroitischen Effekte geschah nach einer Differentialmethode, die im Prinzip schon früher beschrieben worden ist[1]). Sie wurde damals nur gelegentlich verwendet, um sehr geringe Werte des Photodichroismus, mit denen damals der induzierte Effekt auftrat, sicher nachzuweisen, bildet hier aber die einzig brauchbare Messmethode.

Bei der früheren Untersuchung des primären Photodichroismus wurde dieselbe Plattenstelle nach jeder Messung weiter erregt, so dass die Gesamtheit der Messungen die wirkliche Veränderung der Effekte mit der Erregungszeit darstellten. Für die Messung mit dem Polarisationsapparat ist es nun vorteilhaft, den Drehungswinkel α dadurch zu ermitteln, dass man zwei Ablesungen ausführt, bei denen die optische Achse unter $+45°$ und $-45°$ zum Polarisator geneigt ist (α_0 und α_ϵ in der Fig. 1), weil der Nullwert wegen der optischen Aktivität der Gelatine niemals ganz konstant ist. Es wird also der Winkel zweimal bestimmt, und dadurch wird diese Fehlerquelle automatisch eliminiert. Es genügte ein kleines Plattenstück, das auf einer drehbaren Trommel vor dem Halbschatten befestigt war.

Da bei der Untersuchung des induzierten Photodichroismus eine einmal erregte Plattenstelle nach der Fixierung und physikalischen Entwicklung nicht weiter erregt werden konnte, mussten die verschiedenen Erregungszeiten an verschiedenen Plattenstellen untersucht werden. Die stets vorhandenen geringen Unterschiede in den Eigenschaften verschiedener Teile derselben Aufnahmeplatte lassen sich bei dieser Methode nicht vermeiden. Diese Fehlerquelle ist aber bei allen Messungen an photographischen Schichten mit Entwicklung vorhanden. Die verschiedenen Erregungszeiten mussten daher auf einen längeren Plattenstreifen gedruckt werden, der wiederum eine einfache Beobachtung in der $+45°$- und $-45°$-Stellung zum Polarisator erschwerte.

Bei den ersten Versuchen über den induzierten Photodichroismus wurden deshalb mit Hilfe eines $^1/_2\ \lambda$-Glimmerdoppelsystems, wie es früher schon beschrieben wurde[2]), unmittelbar übereinander mit einer scharfen Trennungskante zwei halbkreisförmige Felder mit linear polarisiertem Licht erregt, dessen elektrischer Vektor

[1]) F. Weigert, Z. Physik **3**, 456. 1920. [2]) F. Weigert, Ann. Phys. **63**, 684. 1920. Optische Methoden der Chemie, S. 480. Leipzig 1927. Vgl. auch die ähnliche Anordnung von H. Zocher und K. Coper, Z. physikal. Chem. **139**, 265. 1928.

um $+45°$ und $-45°$ gegen die Polarisatorschwingungsrichtung gedreht war. Wenn die erregte und entwickelte Plattenstelle auch nur eine Spur von Dichroismus zeigte, war es nicht mehr möglich, den Halbschatten durch Drehen des Polarisators auf gleichmässige Helligkeit einzustellen, wenn das Bild der Trennungskante des Glimmersystems horizontal durch die Mitte des Halbschattens verläuft. Gleichheit war nur in der unteren oder der oberen Hälfte einzustellen (1 und 3 in Fig. 2), während bei einer mittleren Stellung des Analysators das Halbschattenfeld das charakteristische Aussehen von 2 hat. Bei starker Erleuchtung des Halbschattenfeldes und einem sehr empfindlichen Halbschatten von etwa 1° lassen sich so qualitativ dichroitische Effekte nachweisen, deren Wert unter 0·0001 liegt. Die Messungen führt man aus, indem man die Analysatoreinstellung zuerst bei Gleichheit des oberen und dann bei Gleichheit des unteren Halbfeldes abliest. Die Differenz ist $= 2\alpha$.



Fig. 2. Aussehen des Halbschattenfeldes bei der dichrometrischen Differentialmethode. (Erklärung im Text.)

Zahlenmässig soll der Dichroismus wie früher durch das logarithmische Verhältnis der in der e-Richtung (Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung) und in der m-Richtung (Schwingungsrichtung des magnetischen Vektors) aus der dichroitischen Schicht austretenden Lichtintensität definiert werden[1]) (Differenz der Extinktion in der m- und e-Richtung):

$$D = \log \frac{I_e}{I_m} = E_m - E_e.$$

Bei kleinen Werten für 2α ist $D = \log \operatorname{tg} (45° \pm 2\alpha)$.

Das Vorzeichen des Dichroismus ist dann wie bei den früheren Messungen von photodichroitischen Erscheinungen positiv, wenn die Durchlässigkeit in der Richtung des elektrischen Vektors oder der optischen Achse der photoanisotropen Systeme grösser, also die Extinktion bei der Erregung kleiner geworden ist[2]). Es sei

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 395. Leipzig 1927. Ann. Phys. **63**, 699. 1920.

[2]) Um dies ein für allemal festzulegen, muss man zunächst die Schwingungsrichtung des Polarisators in dem verwendeten Polarisationsapparat aufsuchen, indem man bei paralleler Analysatoreinstellung, bei der das Feld maximal hell aussieht, ein Nicolsches Prisma in den Strahlengang bringt, und dieses langsam

darauf hingewiesen, dass diese Vorzeichenbenennung entgegengesetzt der in der Kristallphysik üblichen ist[1]). Während aber in diesen Fällen die Festlegung nur historisch und konventionell ist, ist sie beim Photodichroismus logisch in dem physikalischen Vorgang begründet, der den primären Photodichroismus in normaler Weise erzeugt.

Bei späteren Versuchen wurde das $^1/_2$ λ-Glimmerdoppelsystem zur Herstellung des Messfeldes nicht weiter verwendet, weil die Dicke der Glimmerblättchen für jede Farbe eine andere sein muss[2]). Um nun für alle Farben reines linear polarisiertes Licht in den beiden Diagonalrichtungen einwirken lassen zu können, wurde ähnlich wie bei der HAIDINGERschen dichroitischen Lupe ein doppelbrechendes Kalkspatprisma verwendet. Es stand ein besonders schönes Prisma nach SÉNARMONT von B. Halle, Berlin-Steglitz, zur Verfügung, das so geschnitten war, dass die Schwingungsrichtungen der abgelenkten Strahlen unter 45° zur Ablenkungsrichtung gerichtet waren. Diese Orientierung war für die Versuche besonders angenehm, da man jetzt mit einer abbildenden Linse von einer quadratischen Blende zwei unmittelbar übereinander liegende Bilder erzeugen kann, in denen die Schwingungsrichtungen unter 45° zur Trennungslinie liegen (Fig. 3). Man kann dasselbe auch

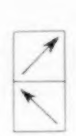


Fig. 3.

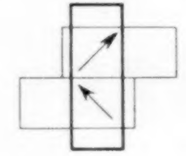


Fig. 4.

Ausgeblendete Erregungsfelder.

Fig. 3. Doppelbrechendes Prisma: SÉNARMONT-Prisma.
Fig. 4. „ „ : Kalkspatrhomboeder.

um seine Achse dreht. In der Hellstellung zeigt die bekannte Schwingungsrichtung des Nicols auch die Schwingungsrichtung des Polarisators an, die entweder horizontal oder vertikal liegen möge. Falls der abgelesene Analysatorwinkel grösser wird, wenn der Analysator im Sinne des Uhrzeigers gedreht wird, gelten die in der Tabelle angegebenen Regeln. Es muss natürlich berücksichtigt werden, dass das Beobachtungsfeld im Fernrohr des Polarisationsapparates um 180° gedreht erscheint.

Pol.-Schwingungsrichtung	senkrecht	horizontal
Differenz der Ablesungen bei +45° und −45° Stellung der optischen Achse	+ −	+ −
Vorzeichen des Dichroismus	+ −	− +

Beim Wechsel des Dichroismus-Vorzeichen vertauschen die hellen und dunklen Quadranten der Fig. 2,2 ihre Stellung.

1) Vgl. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 396. AMBRONN und FREY, Das Polarisationsmikroskop, S. 84. Leipzig 1926. 2) Diese Störung fällt bei der Modifikation von ZOCHER und COPER (loc. cit.) fort. Dafür hat man aber unreines linear polarisiertes Licht.

mit anders geschnittenen Prismen oder mit einem einfachen Kalkspat erreichen. Doch sind dann, wie Fig. 4 zeigt, die Felder gegeneinander verschoben, und die durch eine Blende auszuschneidenden Vergleichsfelder werden nicht durch denselben Querschnitt des erregenden Lichtstromes erleuchtet, wie bei Fig. 3. Dies kann bei exakten quantitativen Messungen Nachteile haben.

Die optische Anordnung bei der Erregung ist in Fig. 5 schematisch wiedergegeben. Der Krater einer Kohlenbogenlampe *B* in gut abgedichtetem Gehäuse (es wurde eine mit 10 Amp. brennende für ultramikroskopische Beobachtungen bestimmte Lampe von Zeiss verwendet) wurde durch den Kondensor *K* auf der Linse *L* abgebildet. Zwischen beiden konnten bei *F* Wasserfilter und verschiedene Farbfilter eingeschaltet werden. Die Linse *L* bildete den Kondensor auf einer quadratischen Blende *Bl* von 5 mm Seitenlänge ab, die auf diese Weise gleichmässig erleuchtet wird[1]). Diese Blende wird durch das kurzbrennweitige Kinoprojektionsobjektiv *K. O.* auf der zu erregenden Platte *Pl* abgebildet. Zwischen Kinoobjektiv und Aufnahmeplatte befindet sich das Sénarmont-Prisma *S*, so dass die beiden

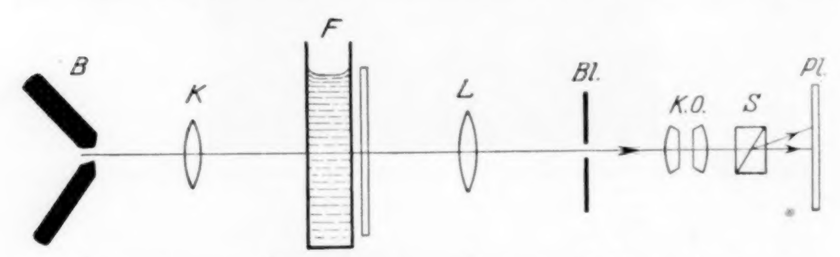


Fig. 5. Schematische Anordnung zur Erregung. (Erklärung im Text.)

quadratischen Blendenbilder unmittelbar aneinander grenzen. Wegen der Dispersion des seitlich abgelenkten Blendenbildes muss der Ort des Prismas für alle Farben verschieden sein.

Diese Einstellung wurde bei der wirklichen Anordnung so erreicht, dass alle optischen Teile auf einer optischen Bank fest montiert waren. Als Plattenhalter stand der Objekttisch eines alten Mikroskops zur Verfügung, der mit einer Kreuztischverschiebung versehen war, mit der man den Versuchsplattenstreifen um 10 cm in seiner Längsrichtung und um 2 cm in der Querrichtung verstellen konnte. Das Sénarmont-Prisma wurde in der für den Abbeschen Kondensor vorgesehenen Fassung befestigt, und konnte darin durch einen Spindeltrieb in Richtung des Lichtstroms fein verstellt werden. Ausserdem konnte das Prisma aus der optischen Achse herausgeschwenkt werden, so dass man bequem von polarisierter zu natürlicher Strahlung übergehen konnte, was für manche Erregungen erforderlich war. Mit dem Spindeltrieb konnte die Angrenzung der beiden Vergleichsfelder für jede Farbe erreicht werden, und durch die seitliche Verstellung des Mikroskopkreuztisches konnte die Trennungslinie auf die Stelle der Aufnahmeplatte gebracht werden, die im Halbschattenpolarisationsapparat gerade das Halbschattenfeld in der Mitte halbierte. Die Verschiebungsmöglichkeit in der Streifenrichtung um 10 cm

[1]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 13. Leipzig 1927.

erlaubte bequem das Belichten verschiedener Stellen der Versuchsplatte. Das Aussehen eines Streifens mit den verschiedenen erregten Doppelfeldern und der Trennungslinie nach der Entwicklung ist in Fig. 6 wiedergegeben.

Unter den physikalischen Entwicklern, mit dem die Streifen der Valentaplatten nach der Erregung zu behandeln waren, hat sich besonders der nach dem Rezept von Lumière und Seyewetz angesetzte bewährt[1]):

Lösung A: 1000 cm³ Wasser, 180 g Natriumsulfit (wasserfrei), 75 cm³ 10%ige Silbernitratlösung.

Lösung B: 200 cm³ Wasser, 4 g Natriumsulfit (wasserfrei), 4 g Paraphenylendiamin.

Kurz vor der Verwendung werden 5 Teile A mit 1 Teil B gemischt. Zum Fixieren vor dem Entwickeln wird ein alkalisches Fixierbad verwendet, das auf 1 Liter 20%ige Fixiernatronlösung 10 cm³ konz. Ammoniak enthält, in dem die Platten nach der Belichtung nicht länger als 5 Minuten bleiben sollen. Während entsprechend den Angaben der Autoren die Entwicklung belichteter normaler Platten nach dem Fixieren mehrere Stunden braucht, findet die Entwicklung der beschriebenen feinkörnigen Platten ausserordentlich schnell statt, so dass man schon



Erregungszeiten: 1″ 2″ 4″ 8″ 15″ 30″ 1′ 2′ 4′

Fig. 6. Erregter und entwickelter Plattenstreifen.

nach 10 Minuten starke Deckungen erreichen kann. Es entspricht dies den allgemeinen Erfahrungen. Es ist daher nicht leicht, die Entwicklung der polarisiert erregten Platten zur richtigen Zeit zu unterbrechen, bevor die Silberabscheidung so undurchsichtig wird, um noch den induzierten Dichroismus beobachten zu können.

Während der Entwickler in getrennten Lösungen für normale Platten lange haltbar bleibt, ist er für die Entwicklung dichroitischer Effekte viel empfindlicher. Besonders Lösung A muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Doch auch dann war die Wirkung quantitativ nicht sicher zu reproduzieren, eine Störung, die die Untersuchung der neuen Erscheinung sehr erschwert. Es scheint fast, dass nur dann bei der Entwicklung dichroitische Silberteilchen entstehen, deren optische Achse durch die Richtung des elektrischen Vektors bei der Erregung bestimmt wird, wenn sie sich aus Silberatomen im Augenblick ihres Entstehens aufbauen. Wenn sich etwa durch eine Vorbelichtung der silberionenhaltigen Lösung A grössere Kristalle schon in der Lösung selbst bilden, scheint die Anlagerung an den belichteten Stellen ungeordnet zu sein.

Der erste Nachweis des induzierten Photodichroismus in der neuen Anordnung gelang nach zahlreichen vergeblichen Versuchen

[1]) L. und A. Lumiere und A. Seyewetz, C. r. 178, 1765. 1924. Physikal. Ber. 5, 1691. 1924.

mit verschiedenen Plattenmaterialien und physikalischen Entwicklern mit den beschriebenen ausgewaschenen VALENTA-Platten in folgender Weise: Die Platte wurde mit dem Glimmerdoppelsystem 1 Minute mit weissem Licht erregt und dann in dem alkalischen Fixierbad fixiert. Nach dem Waschen und Trocknen wurde sie im Polarisationsapparat selbst in einer kleinen Küvette entwickelt. Die Platte wurde mit einem Tropfen Wasser an einer inneren Wand senkrecht angelegt, und dann wurde in die Küvette der gemischte Entwickler eingefüllt. Zur Beleuchtung der nach dem Fixieren glasklaren Platte im Halbschattendichrometer wurde eine 4 Amp.-Wolframpunktlampe[1]), und

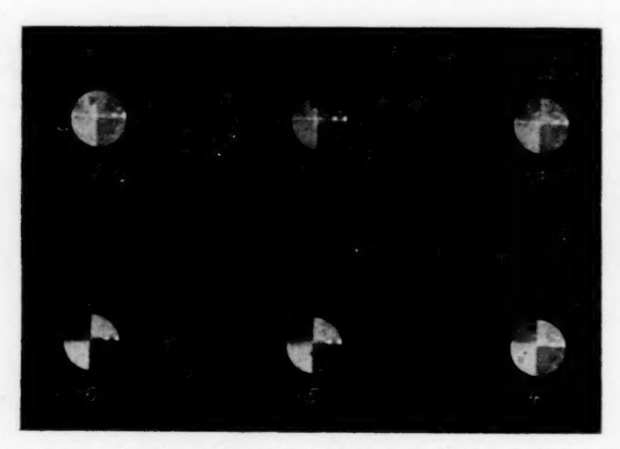


Fig. 7. Veränderung des Aussehens des Halbschattenfeldes bei der Entwicklung einer polarisiert erregten Plattenstelle im Dichrometer. Von 1 nach 6 nehmen die Entwicklungszeiten zu.

später eine 100 Watt-Osramheimkinolampe benutzt. Nach etwa $^1/_2$ Minute färbte sich die Schicht gelblich und gleichzeitig nahm das Halbschattenfeld schwach das Aussehen von Fig. 2, 2 an. Die Färbung und gleichzeitig die charakteristischen Kontraste in den Quadranten nahmen schnell zu, bis das Feld nach etwa 10 Minuten so tief dunkelrot gefärbt erschien, dass keine weitere Messung möglich war. Die Veränderung des Aussehens des Halbschattenfeldes im Verlauf der Entwicklung ist in Fig. 7 wiedergegeben.

Für die Aufnahme wurde der photographische Apparat an Stelle des Auges am Okular des Polarisationsapparats aufgestellt. Die panchromatische Platte konnte

[1]) Für die Überlassung der Lampe spreche ich der Osram-Studiengesellschaft meinen Dank aus.

in einer vertikal und horizontal verstellbaren Kasette für die Einzelaufnahmen verschoben werden. Wegen der starken Dunkelfärbung bei fortschreitender Entwicklung waren immer längere Aufnahmezeiten erforderlich. Sie betrugen unter Einschaltung eines Rotfilters bei der ersten Aufnahme 15 Sekunden und bei der letzten 6 Minuten. Die Teilbilder geben daher nur das mittlere Aussehen des Feldes in den verschiedenen Entwicklungsstadien wieder. Die Entstehung und weitere Verstärkung des Dichroismus während des rein chemischen Entwicklerprozesses ist aber unzweifelhaft zu erkennen.

Quantitativ kann man die Verstärkung des Dichroismus bei der Entwicklung bestimmen, wenn man möglichst schnell auf Gleichheit im oberen Feld (Fig. 1a) und im unteren Feld (Fig. 1b) einstellt und den Analysatorwinkel abliest. Ein solcher typischer Versuch ist in der Tabelle 1 wiedergegeben, welche die Zeiten nach Beginn der Entwicklung, den Winkel 2α als Differenz der beiden Analysatorstellungen und den Dichroismus enthält. Die Platte war 5 Minuten mit einem dunklen Blaufilter erregt worden.

Tabelle 1.

Zeit in Min.	2α in Grad	$D \cdot 10^4$
1	0·01	— 1·5
1·5	0·05	— 7·6
2·25	0·11	— 16·7
3	0·24	— 36·3
3·5	0·28	— 42·4
4	0·34	— 51·4
4·5	0·44	— 66·4
5·5	0·64	— 97·0
6·5	0·81	— 123
7·5	0·91	— 138
8·5	1·18	— 179
9·5	1·26	— 191

Es sei darauf hingewiesen, dass nach der Definition für den Dichroismus von S. 394 dem hier gemessenen grössten Wert von — 0·0191 eine Verstärkung der Lichtabsorption in der Richtung des elektrischen Vektors um 4·5% entspricht. Die Erscheinung kann also auch mit unempfindlicheren Hilfsmitteln, z. B. einer dichroitischen Lupe, sichtbar gemacht werden.

Zum sicheren Nachweis, dass hier eine neue Erscheinung vorliegt, die nicht durch einen primären Photodichroismus gefälscht war, musste noch folgende Beobachtung berücksichtigt werden. Die Erregungszeiten stiegen in weissem Licht von 1 Sekunde bis zu 4 Minuten. Von etwa 15 Sekunden an war nach der Erregung auf der unfixierten Schicht eine mit wachsender Expositionszeit zunehmende Färbung

durch Photosilber sichtbar, die allerdings nach dem Fixieren fast vollkommen verschwand. Es sind also bei länger dauernder Erregung nach Tabelle 1 der I. Mitteilung die Bedingungen für die Entstehung eines primären und sekundären Photodichroismus gegeben. Da aber bekannt war, dass in Photochloridschichten nur dann merkliche primäre photodichroitische Effekte entstehen, wenn die Platte mit langwelligem polarisierten Licht erregt wurde, musste der Einfluss der Wellenlänge auf den induzierten Photodichroismus untersucht werden. Es wurden deshalb die ausgewaschenen Valenta-Platten mit weissem, aus kurzwelligem und langwelligem Licht gemischten, mit blauem durch Kupfersulfat gefilterten rotfreien und mit ultraviolettem Licht, das durch Kupfersulfat und ein Nickeloxydschwarzglas gereinigt war, so lange erregt, dass ein deutlicher brauner Fleck von Photosilber entstand. Der etwa vorhandene primäre Photodichroismus dieses Fleckes wurde dann im Dichrometer gemessen.

Tabelle 2.

Erregungsfarbe	Weiss	Blau bis Ultraviolett	Ultraviolett	
Erregungszeit. . .	15	15	15	30 Min.
Dichroismus . . .	0·01271	0·00060	0·00000	0·00000

Wenn auch im Weiss der Verdacht noch berechtigt wäre, dass es sich bei der Erscheinung zum Teil um primären Photodichroismus handelt, kommt eine derartige Möglichkeit beim reinen Ultraviolett nicht in Betracht, da das im polarisierten Licht entstandene Photosilber auch nach einer 30 Min. langen Erregung vollkommen isotrop ist. Dieser Versuch ist gleichzeitig ein neuer Beweis für die früher erwähnte mit einfacheren Mitteln untersuchte Erscheinung[1]), dass durch kurzwelliges polarisiertes Licht photochemisch entstandenes Silber nicht dichroitisch ist.

Wenn man aber eine mit ultraviolettem Licht polarisiert erregte Platte nach dem Fixieren physikalisch entwickelt, wird das neugebildete Silber in dichroitischer Form abgeschieden. Dies geht aus folgender Tabelle 3 hervor.

In Fig. 8 ist diese Erscheinung noch einmal photographisch wiedergegeben. Sie enthält vier Halbschattenfelder, von denen Nr. 1 ohne eine Schicht photographiert wurde. Feld 2 gibt den primären

[1]) I. Mitteilung, S. 381, Tabelle 1 unter I, 5.

Tabelle 3.

Erregungszeit	5″	15″	40″	75″	2′	5′	10′
2α	—	—	—	0·09	0·17	0·25	0·35°
$D \cdot 10^4$	—	—	—	— 13·6	— 25·8	— 37·9	— 53·1

Photodichroismus einer angelaufenen und rot polarisiert erregten Photochloridschicht, Feld 3 zeigt die Abwesenheit des Effekts bei einer 15 Minuten lang ultraviolett erregten stark gebräunten Schicht [1]), und Feld 4 den entwickelten induzierten Photodichroismus nach 2 Minuten langer Ultravioletterregung [2]).

Durch den letzten Versuch ist mit Sicherheit gezeigt worden, dass der am Schluss der I. Mitteilung als eine besondere Art von sekundärem Photodichroismus hingestellte induzierte Photodichroismus und

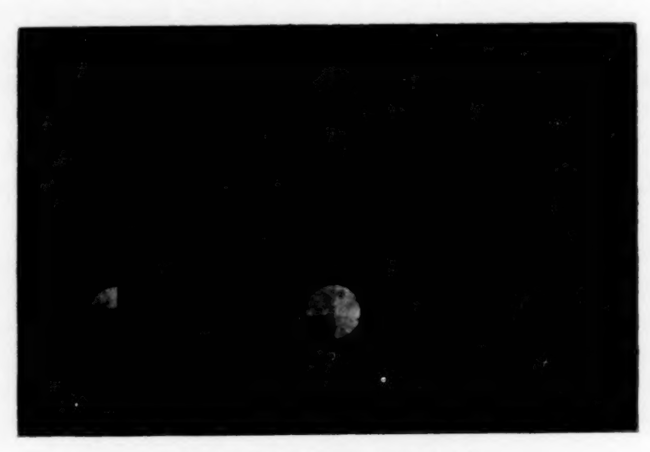


Fig. 8. (Erklärung im Text.)

die induzierte Photoanisotropie in Wahrheit existieren, und dass man in der beschriebenen Versuchsanordnung ein Mittel besitzt, sie rein, ohne Störung durch die mit dem primären und sekundären Photodichroismus zusammenhängenden Erscheinungen zu untersuchen.

[1]) Bei der Aufnahme war der Analysator nicht genau auf Gleichheit des Halbschattens eingestellt. [2]) Die Expositionsdauer war für die Felder, je nach der Durchlässigkeit der Schicht verschieden. Und zwar: Feld 1: 45 Sekunden, Feld 2: 1·5 Minuten, Feld 3: 2 Minuten, Feld 4: 60 Minuten. Aufnahmeplatte Agfa panchromatisch mit Rotfilter. Halbschatten des Dichrometers 3°.

Für die beim induzierten Photodichroismus beobachteten Erscheinungen gelten nicht mehr die in der Tabelle 1 der I. Mitteilung für den primären Anpassungseffekt gemachten Unterscheidungen, weil ja auch bei Erregung von Halogensilberschichten ohne Photosilber nach der Entwicklung dichroitische Effekte erhalten werden können. Wir müssen also hieraus schliessen, dass die früheren Feststellungen nur für den sichtbaren direkten Photodichroismus Gültigkeit haben. Unsichtbare photoanisotrope Eigenschaften können nach den neuen Versuchen demnach nicht nur die langwelligen, sondern auch kurzwellige linear polarisierte Strahlungen (die zunächst nur bis ins Glas-Ultraviolett untersucht worden sind) auf Ursilber enthaltende photographische Schichten übertragen, die nach der Entwicklung zu sichtbaren dichroitischen Effekten führen können.

Es liegt hier eine neue Erscheinung vor, deren weitere Untersuchung lohnend erscheint, weil sie ohne Zweifel zu anderen Vorgängen in naher Beziehung steht, über deren Mechanismus die Diskussion noch nicht abgeschlossen ist, für die sie also ein neues Forschungsmittel darstellt. Hierzu gehören unter anderem:

1. Das Problem des latenten photographischen Bildes, auf welches schon S. 390 hingewiesen wurde. Hierüber wurde vor kurzem an anderer Stelle eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht[1]).

2. Gewisse kolloidchemische Probleme, die mit den optischen Eigenschaften von dispersen Systemen zusammenhängen. Denn in den dichroitisch physikalisch entwickelten Schichten sind die färbenden Substanzen als Kolloidteilchen vorhanden. Sie bestanden in den ersten Versuchen aus Silber, können aber prinzipiell durch beliebige andere Stoffe ersetzt werden, da es ja nur auf die chemische Reaktion ankommt, die sich in dem „physikalischen Entwickler“ abspielt. Die in der folgenden Mitteilung zu behandelnden quantitativen Versuche werden zeigen, dass die färbenden Substanzen nicht nur je nach der Schwingungsrichtung der erregenden polarisierten Strahlung in bestimmter Richtung anisotrope Eigenschaften haben, sondern dass auch jede Farbe des erregenden Lichts Teilchen mit charakteristischen optischen Eigenschaften entstehen lässt[2]). Sie werden weiter verschieden durch die Art, wie der Entwickler einwirkt: ob z. B. vor oder nach dem Fixieren entwickelt wird, ob er nur kurze oder lange Zeit, verdünnt oder konzentriert mit der Schicht in Berührung bleibt.

---

[1]) F. WEIGERT, Photogr. Korr. 65, 65. 1929. [2]) Siehe Fussnote 1, S. 403.

Und schliesslich können grosse Variationen durch die Zusammensetzung und Vorbehandlung der Emulsion und der gegossenen Platten im Zusammenhang mit Farbe und Schwingungsart[1]) der erregenden Strahlung in die schliesslichen optischen Eigenschaften des Reaktionsprodukts bewusst hineingebracht werden. Die möglichen Formen des kolloidalen Silbers sind also schon durch diese ersten Versuche ungeheuer vermehrt, und die bisher üblichen einfachen Unterscheidungen nach dem Dispersitätsgrad oder nach der länglichen, scheibchenförmigen oder kugelförmigen Gestalt der Teilchen reichen bei weitem nicht mehr aus. Es kommt vielmehr auf die genaue Feststellung ihrer „optischen Struktur" an[2]).

3. Chemische Probleme, die man vielleicht zu den „topochemischen" rechnen kann, bei denen allerdings bisher nur Grenzflächen im heterogenen System formbestimmend waren, stellen sich der Bearbeitung dar. Doch ist der Vergleich zunächst nur äusserlich, da die wahre Ursache der induzierten Photoanisotropie noch unbekannt ist. Jedenfalls ist man jetzt imstande ganz gewöhnliche chemische Reaktionen durch eine vorhergegangene kurze Bestrahlung in spezifischer Art zum Ablauf zu bringen.

4. Das Eindringen in manche biologische Probleme scheint mit den neuen Effekten möglich zu sein. Denn die Veränderung der vor der Erregung isotropen Systeme durch die kurze Bestrahlung ist sicher ausserordentlich gering. Diese auf S. 387 der I. Mitteilung als „Mizellardeformation" bezeichnete Veränderung bleibt aber in ihrer durch Frequenz und Schwingungsart[3]) bedingten spezifischen Art bei nachfolgenden groben chemischen Vorgängen erhalten. Es liegt also eine spezifische Weiterentwicklung oder eine Vererbung qualitativer Merkmale vor.

5. Durch die eingehende quantitative Untersuchung der induzierten Photoanisotropie wird die Deutung ihrer Ursache und damit auch der primären Wirkung des Lichts bei der Mizellardeformation und der Entstehung des primären Photodichroismus ermöglicht.

---

[1]) Eine eigentliche „Farbenanpassung" wie bei den primären Anpassungseffekten liegt aber nicht vor (vgl. I. Mitteilung). [2]) F. Weigert, Z. Physik **3**, 445. 1920. [3]) Dass auch zirkular polarisiertes Licht auf den primären Photodichroismus spezifisch wirkt, wurde von Zocher und Coper (Z. physikal. Chem. **132**, 313. 1928) gezeigt. Eine Übertragung der Versuche auf den induzierten Photodichroismus liegt im Bereich der Möglichkeit.

6. Da ausser den unter 1 genannten photographischen Problemen eine Reihe anderer chemischer und biologischer Lichtwirkungen, unter denen die Veränderung der Farbstoffe im Licht und die Vorgänge im Auge[1]) schon früher behandelt wurden, nahe mit der Photoanisotropie in Beziehung stehen, kann ihre neue sehr erweiterte Untersuchungsmöglichkeit auch die Erkenntnis dieser Phänomene fördern.

In der folgenden Mitteilung soll zunächst das bisher vorliegende experimentelle Material behandelt werden.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich durch Herrn Dr. Lühr bestens unterstützt. Es wurden einige Hilfsmittel benutzt, die mir vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik und der Zeiss-Ikon-A.-G. in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden.

[1]) F. Weigert, Z. physikal. Chem. **100**, 537. 1922.

Leipzig, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.
April 1929.

Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Raman-Effekt“.

Von

A. Petrikaln und J. Hochberg.

(Eingegangen am 30. 4. 29.)

Für folgende RAMAN-Linien muss man als Bezugslinie 4046·6 Å anstatt 4358·3 Å nehmen:

Brombenzol, $\lambda = 4618{\cdot}5$ Å, ultrarote Frequenz 3·27 μ; Naphthalin, 4618·8 Å, 3·27 μ; Cyclohexan, 4590·8 Å, 3·41 μ und 4574·1 Å, 3·51 μ; Hexan, 4593·4 Å, 3·40 μ und 4577·9 Å, 3·49 μ; Nitromethan, 4599·1 Å, 3·37 μ; Pyridin, 4618·0 Å, 3·27 μ; Acetonitril, 4592·4 Å, 3·41 μ und 4451·8 Å, 4·44 μ.

Die weiter folgenden RAMAN-Linien haben als Bezugswellenlänge 4077·8 Å:

Brombenzol, 4659·1 Å, 3·27 μ; Pyridin, 4659·2 Å, 3·27 μ; Acetonitril, 4633·9 Å, 3·40 μ; Cyclohexan, 4631·1 Å, 3·41 μ; Hexan, 4618·8 Å, 3·48 μ.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der vorläufigen Mitteilung von G. NAKAMURA:

„Das Absorptionsspektrum des Lithiumhydrids und die molekularen Konstanten des *LiH*“

Z. physikal. Chem. (B) **2**, 80. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 81 muss es in der 5. Zeile von unten heissen:

$$R(m) - P(m) = 28{\cdot}94\,(m + {}^1/_2).$$

In der Arbeit von GUNNAR HEDESTRAND:

„Die Berechnung der Molekularpolarisation gelöster Stoffe bei unendlicher Verdünnung“

Z. physikal. Chem. (B) **2**, 428. 1929 wurde in der Tabelle 15 mit 1·0000 statt richtig 0·9986 als spez. Gewicht des Wassers bei 18° gerechnet. Die Tabelle 15 soll daher folgendermassen aussehen:

c	d_4^{18}	$\beta' d_1$	ε	$\alpha' \varepsilon_1$	P_2
0	0·9986	—	81·0	—	51·9
0·1	1·0018	0·032	83·1	21·0	45·0
0·25	1·0067	0·032	86·7	22·8	50·6
0·5	1·0145	0·032	92·3	22·6	50·5
1	1·0300	0·031	104·1	23·1	49·9
	Mittel:	0·032		22·4	

Für Glykokoll wird somit $P_\infty = 51{\cdot}9$.
